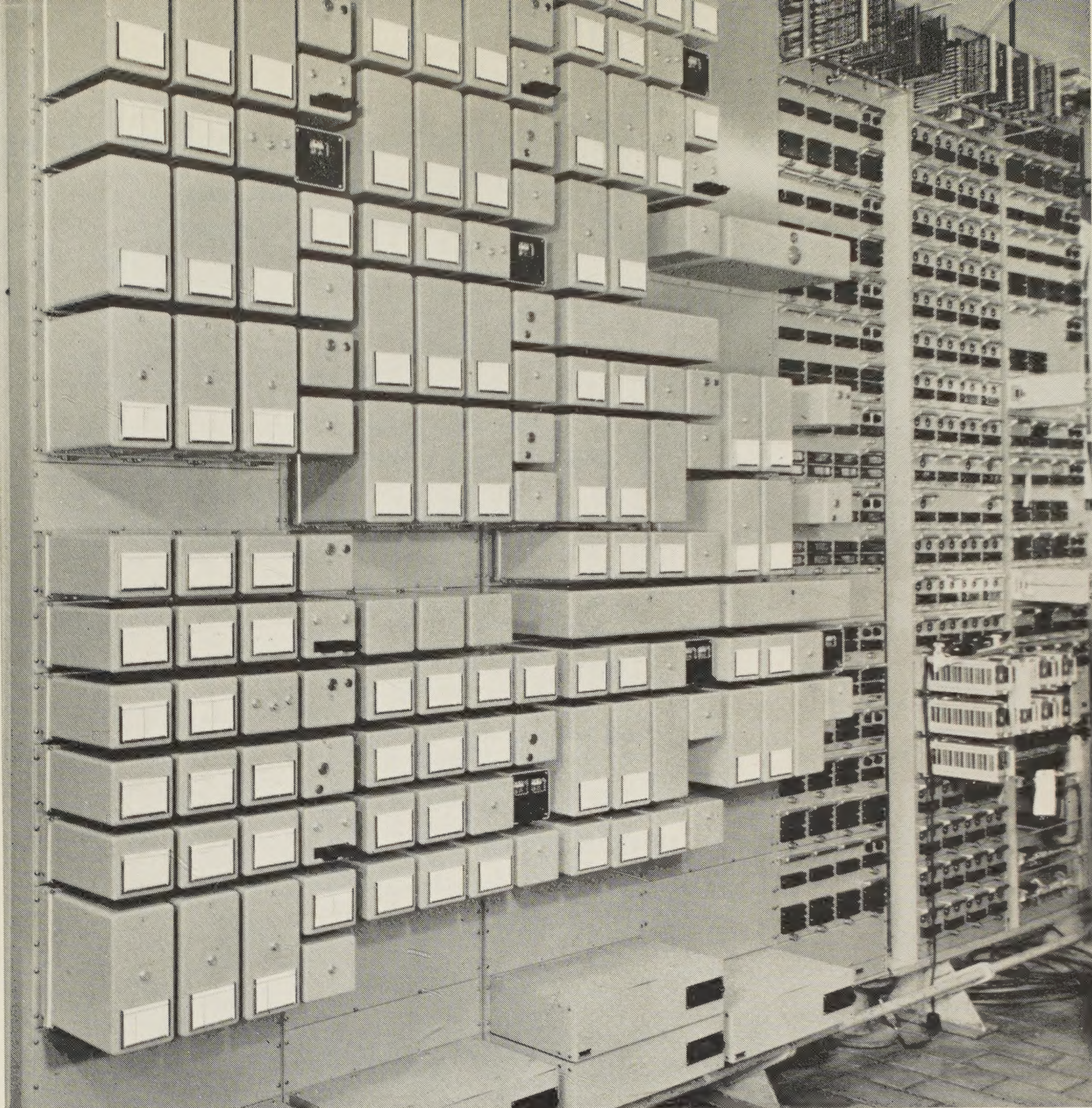
volume
deel
IV
n° 4



Equipement M.B.L.E pour le télécontrôle des pipe-lines et de la distribution d'énergie électrique.

M.B.L.E-uitrusting voor telecontrole van pijplijnen en voor de distributie van elektrische energie.

REVUE M.B.L.E

Les lecteurs de la *Revue M.B.L.E*
qui désirent relier les trois numéros (nos 1, 2-3, 4)
constituant le VOLUME IV (1961)
en un seul ouvrage, trouveront à l'intérieur
de ce numéro les 4 feuilles indispensables à la parfaite
réalisation de ce travail.

Il leur suffira d'enlever la couverture
de chaque numéro et de rassembler les trois numéros
en un seul volume, après avoir inséré les deux
premières feuilles ci-jointes au début du n° 1
et les deux feuilles suivantes respectivement au début
des nos 2-3 et 4.

De lezers van de Revue M.B.L.E
die wensen de drie nummers (nrs 1, 2-3, 4)
van DEEL IV (1961) in te binden
in een enkel boekdeel, zullen in dit nummer de vier
bladen vinden die hun zullen toelaten dit werk
op onberispelijke wijze uit te voeren.

Het zal hun volstaan het schutblad
van elk nummer te verwijderen en de drie nummers
in een band te verzamelen na de eerste twee
bijgevoegde bladen ingelast te hebben aan het begin
van nr 1 en de twee volgende bladen onderscheidenlijk
aan het begin van nrs 2-3 en 4.

REVUE M.B.L.E

revue scientifique et technique
éditée trimestriellement par la s/a M.B.L.E
Manufacture Belge de Lampes et de Matériel Electronique

80, rue des Deux-Gares, Bruxelles

VOLUME IV/N° 4 (5e année) DECEMBRE 1961

wetenschappelijke en technische publicatie
driemaandelijks uitgegeven door de n/v M.B.L.E
Manufacture Belge de Lampes et de Matériel Electronique

80, Twee Stationsstraat, Brussel

DEEL IV/Nr 4 (5e jaargang) DECEMBER 1961

SOMMAIRE / INHOUD

1 Estimation statistique des courbes d'étalonnage
J. VOROBEITCHIK p/*blz* **170**

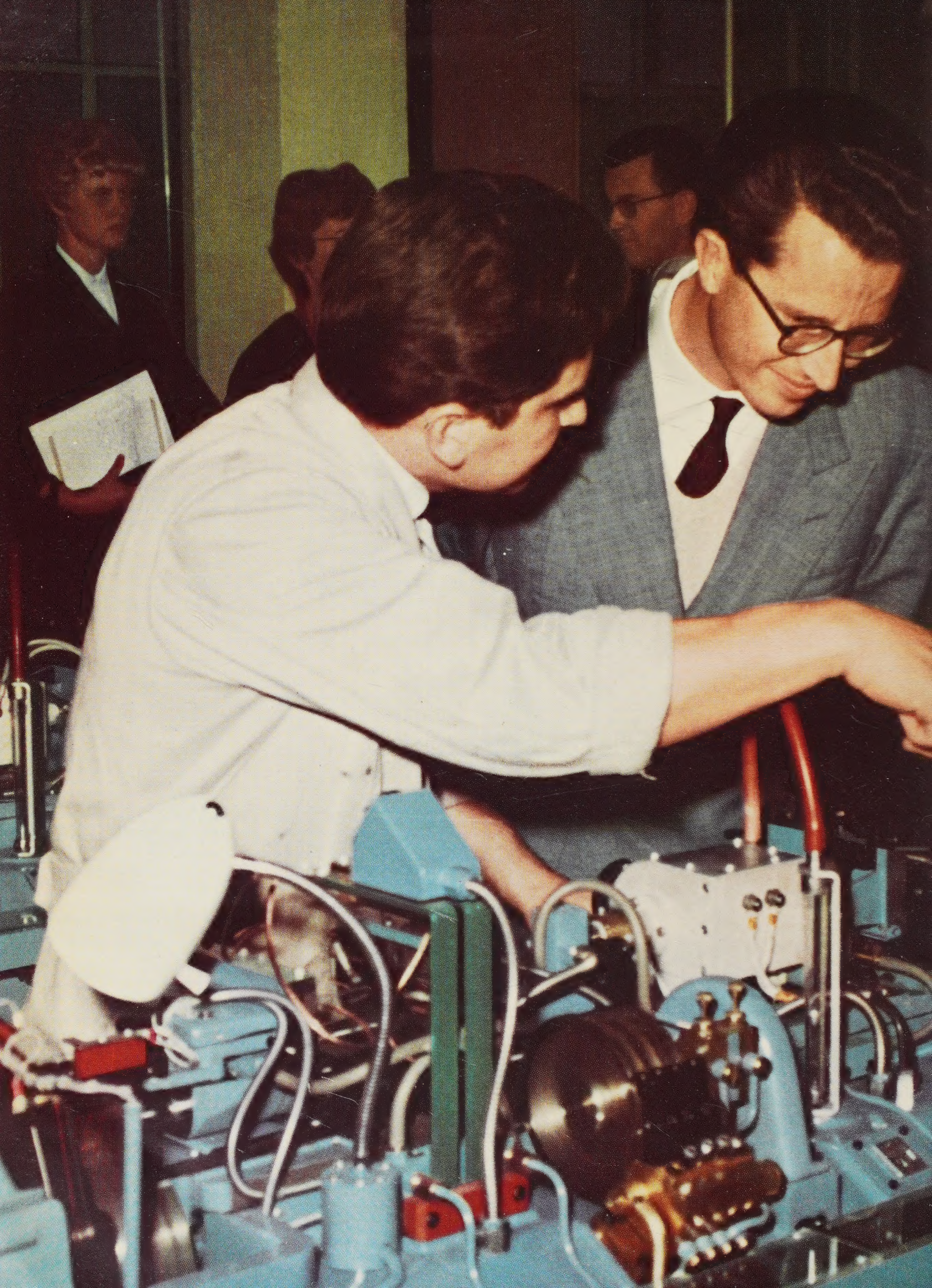
2 Spectranalyse photométrique en sidérurgie
J. CALMETTES p/*blz* **200**

3 Détection des rayons $\beta-$ de faible énergie (2e partie)
C. BROOKE et R. SCHAYES p/*blz* **222**

4 Nouvelles brèves / *Nieuws in het kort* p/*blz* **250**

Les articles scientifiques et techniques sont publiés dans la langue de leurs auteurs.

De wetenschappelijke en technische artikels worden in de taal van de stellers gepubliceerd.



VISITE ROYALE

LE 31 OCTOBRE 1961, SA MAJESTE LE ROI A VISITE LA M.B.L.E.

AU COURS DE CETTE VISITE QUI PORTAIT SUR L'USINE DU SIEGE SOCIAL ET CELLE DE LA RUE DE L'AGRAFE, LE SOUVERAIN A EU L'OCCASION DE VOIR LA FABRICATION DES TUBES THERMOIONIQUES ET CELLE DES TRANSISTORS AINSI QUE DES ATELIERS DE CABLAGE ET DE BOBINAGE. NOUS LUI AVONS EGALEMENT PRESENTE NOS REALISATIONS LES PLUS MARQUANTES EN FAIT D'APPAREILS PROFESSIONNELS.

GUIDE PAR MONSIEUR F. LEBLANC, PRESIDENT DU CONSEIL D'ADMINISTRATION ET PAR MONSIEUR M. HUBLOU, ADMINISTRATEUR-DELEGUE, LE ROI A PARCOURU LES ATELIERS, S'INTERESSANT A LA FOIS AUX ASPECTS TECHNIQUE ET SOCIAL DU TRAVAIL ET S'ENTRETENANT AVEC DE NOMBREUX OUVRIERS ET OUVRIERES.

LA VISITE S'EST CLOTUREE PAR UNE RECEPTION REUNISSANT AUTOUR DU ROI LES PERSONNALITES, LES MEMBRES DU PERSONNEL AINSI QUE LES NOMBREUX JOURNALISTES QUI AVAIENT PARTICIPE A CE MEMORABLE EVENEMENT.

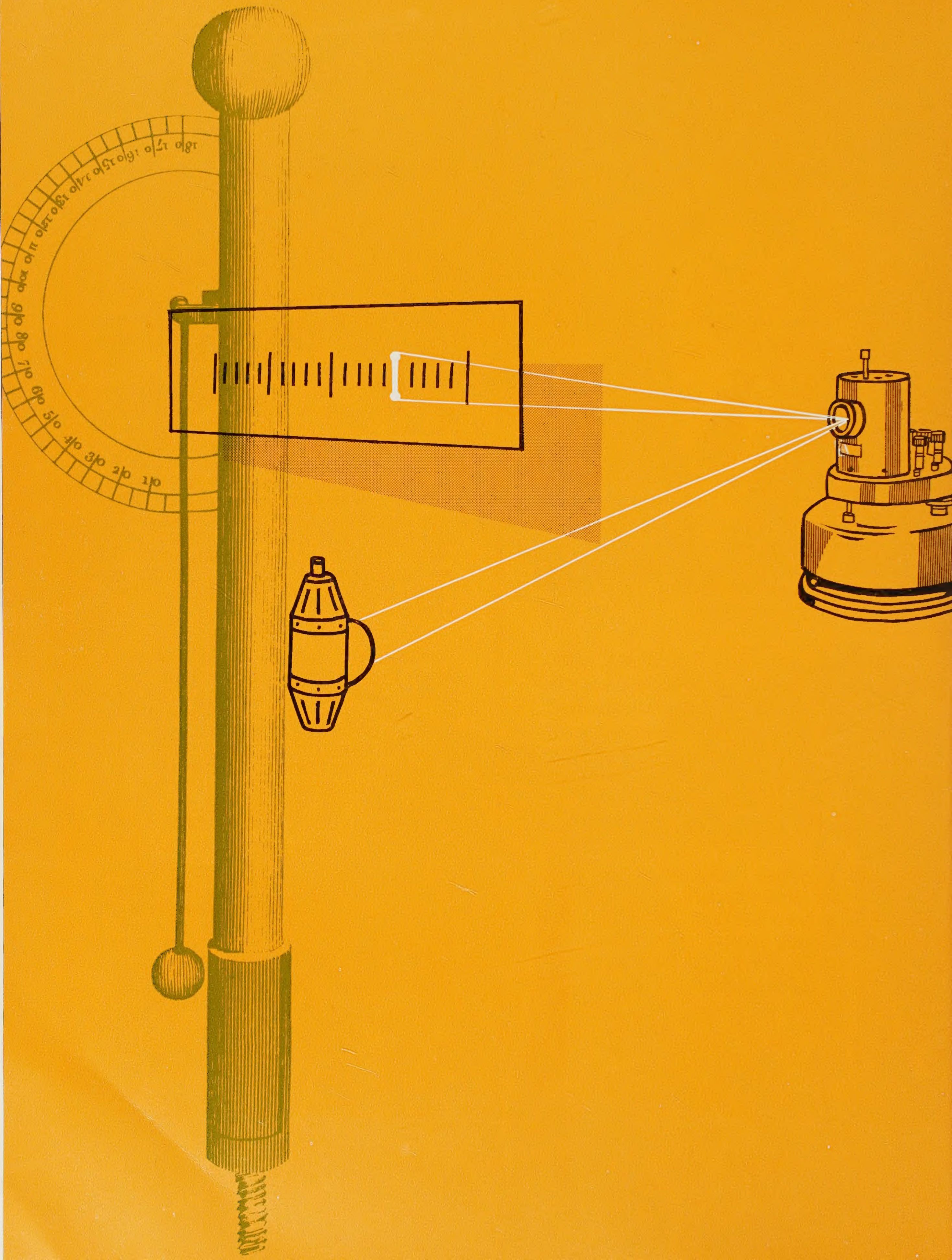
KONINKLIJK BEZOEK

OP 31 OKTOBER HEEFT ZIJNE MAJESTEIT DE KONING DE M.B.L.E BEZOCHT.

TIJDENS DIT BEZOEK, DAT GEWIJD WAS AAN DE FABRIEK VAN DE MAATSCHAPPELIJKE ZETEL EN AAN DEZE VAN DE GESPSTRAAT, HEEFT DE VORST DE GELEGENHEID GEHAD DE FABRICAGE VAN THERMOIONISCHE BUIZEN EN DEZE VAN DE TRANSISTOREN TE ZIEN, EVENALS BEDRADINGS- EN WIKKELWERKPLAATSEN. WIJ HEBBEN HEM EVENEENS ONZE MEEST BELANGWEKKENDE VERWEZENLIJKINGEN OP HET GEBIED VAN PROFESSIONELE APPARATUUR VOORGESTELD.

DE KONING HEEFT, GELEID DOOR DE HEER F. LEBLANC, VOORZITTER VAN DE RAAD VAN BEHEER EN DOOR DE HEER M. HUBLOU, AFGEVAARDIGDE-BEHEERDER, DE WERKPLAATSEN DOORLOPEN EN HEEFT DAARBIJ TEGELIJKERTIJD BELANGSTELLING GETOOND VOOR DE TECHNISCHE EN SOCIALE UITZICHTEN VAN DE ARBEID. HIJ ONDERHIELD ZICH MET TALRIJKE ARBEIDERS EN ARBEIDSTERS.

HET BEZOEK WERD BESLOTEN MET EEN RECEPTIE WAAROP ROND DE KONING WERDEN VERENIGD DE PERSONALITEITEN, DE LEDEN VAN HET PERSONEEL EVENALS DE TALRIJKE JOURNALISTEN DIE HADDEN DEELGENOMEN AAN DEZE GEDENKWAARDIGE DAG.



J. VOROBEITCHIK,
Ingénieur civil A.I.G.
Dr. Sc. Phys. et Math. U.L.B.
Ingénieur en Chef du Bureau de Recherches Scientifiques de la s/a M.B.L.E

Estimation statistique des courbes d'étalonnage

SOMMAIRE

Après avoir souligné le caractère statistique de la détermination des courbes d'étalonnage des appareils de mesure, l'auteur définit diverses courbes caractéristiques intervenant dans l'étude de ce problème et précise les hypothèses admises.

Il rappelle ensuite les propriétés générales de trois variables aléatoires particulières, la variable χ^2, la variable F de SNEDECOR, la variable **t** de STUDENT, et en donne les lois de distribution.

Il rappelle également les notions fondamentales relatives aux estimations et aux estimateurs.

L'étude du problème de l'étalonnage, proprement dit, est alors abordée et l'auteur décrit la marche à suivre pour estimer la courbe d'étalonnage et les limites de confiance dans le cas où la courbe de régression est polynomiale.

L'application des résultats obtenus au cas d'une régression linéaire termine la note.

C.D.U. : 519.24

I. EXPOSE DU PROBLEME

La mesure ou le repérage d'une grandeur physique est une opération expérimentale qui transpose la grandeur à mesurer en une grandeur numérique. Cette opération met en jeu un ensemble de phénomènes physiques qui établissent une relation de cause à effet entre la grandeur à mesurer et la grandeur numérique.

S'il était possible de réaliser des conditions expérimentales telles que, à l'exception de la grandeur à mesurer, tous les autres facteurs physiques étaient maintenus invariables, une même mesure, répétée indéfiniment, donnerait toujours le même résultat.

Mais, de telles conditions idéales sont irréalisables. Dans toute expérience réelle, il subsiste toujours de nombreuses causes incontrôlables dont l'intervention confère au résultat de mesure un caractère *aléatoire*. En d'autres termes, si l'on répète indéfiniment (pratiquement, un très grand nombre de fois) la mesure d'une grandeur physique ayant une valeur bien déterminée, on n'obtient pas un résultat unique mais un ensemble de résultats distribués suivant une certaine fonction de fréquence (densité de probabilité).

L'expérience montre que, dans bien des cas, cette distribution est sensiblement normale (distribution de LAPLACE-GAUSS). Nous nous limiterons, dans cette note, aux cas où il en est ainsi, c'est-à-dire aux cas où l'on peut considérer le résultat de la mesure d'une grandeur physique X ayant une valeur déterminée x, comme une variable aléatoire *normale*, la moyenne et l'écart-type de cette variable étant évidemment fonctions de x. On convient, généralement, de considérer la moyenne comme la « vraie valeur » numérique correspondant à x, la précision des mesures étant caractérisée par l'écart-type.

Faisons maintenant choix d'une méthode de mesure et désignons par Y le résultat aléatoire qu'elle fournit. En procédant à de très nombreux relevés, il est possible, du moins en principe, de déterminer la *densité de probabilité* $f(y|x)$ exprimant la loi conditionnelle (ou liée) de Y lorsque l'on a $X = x$ (x est supposé connu grâce à une autre méthode de mesure, de haute précision).

Rappelons que, d'après la définition de $f(y|x)$:

$$dP(y < Y < y+dy \mid X = x) = f(y|x)\, dy \qquad (1)$$

dP étant l'élément de probabilité de la loi conditionnelle.

Connaissant $f(y|x)$, on trouve la moyenne $m_{y|x}$ et la variance $\sigma^2_{y|x}$ de la distribution liée $\{Y|X = x\}$

$$m_{y|x} = E[Y|X = x] = \int_{-\infty}^{\infty} y\, f(y|x)\, dy \ (^*) \qquad (2)$$

$$\sigma^2_{y|x} = E[(Y - E[Y])^2|X = x] = E[(Y - m_{y|x})^2|X = x] = \int_{-\infty}^{\infty} (y - m_{y|x})^2\, f(y|x)\, dy \qquad (3)$$

On appelle *courbe de régression de* Y *en* X, le lieu des points $(x, m_{y|x})$:

$$y_R = m_{y|x}(x) \qquad (4)$$

(*) $E[g(\xi)]$ désigne l'*espérance mathématique* de $g(\xi)$:

$$E[g(\xi)] = \int g(\xi)\, f(\xi)\, d\xi$$

$f(\xi)$ étant la densité de probabilité de la distribution $\{\xi\}$

La courbe

$$y_S = \sigma^2_{y|x}(x) \qquad (5)$$

porte le nom de *courbe scédastique de* Y *en* X. Lorsque la variance liée $\sigma^2_{y|x}$ est indépendante de x, la régression est dite *homoscédastique*. Nous nous limiterons, dans cette note, aux cas où la régression de Y en X est de ce type.

La distribution liée $\{Y|X = x\}$ étant normale, on sait que la probabilité $(1 - \alpha)$, de trouver, pour $X = x$, un résultat y compris entre $m_{y|x} - h_\alpha \sigma_{y|x}$ et $m_{y|x} + h_\alpha \sigma_{y|x}$, ne dépend que de h_α.

Ainsi, par exemple, pour $h_\alpha = 1{,}96$, on trouve $(1 - \alpha) = 0{,}95$.

Les courbes

$$y'_{L,(0,95)} = y_R - 1{,}96\ \sigma_{y|x} \qquad (6)$$

$$y''_{L,(0,95)} = y_R + 1{,}96\ \sigma_{y|x}$$

constituent les *limites de confiance* à 95 % des mesures (fig. 1).

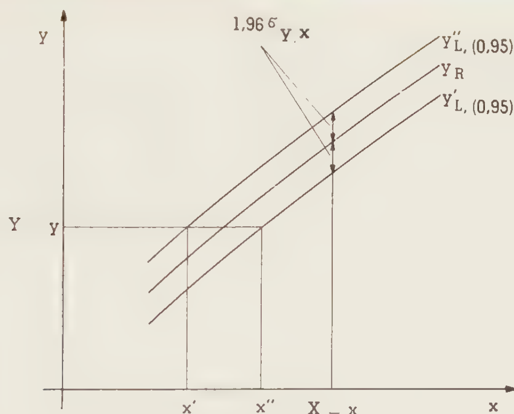


Fig. 1.

Réciproquement, étant donné un résultat de mesure $Y = y$, il y a 95 chances sur 100 que la valeur x de la grandeur mesurée soit comprise entre x' et x'', x' et x'' désignant respectivement les valeurs des abscisses des points en lesquels l'horizontale $Y = y$ coupe les courbes $y''_{L,(0,95)}$ et $y'_{L,(0,95)}$ (fig. 1).

Etalonner un appareil, c'est déterminer les courbes y_R, $y'_{L,(1-\alpha)}$, $y''_{L,(1-\alpha)}$ *qui le caractérisent* [$(1 - \alpha)$ désigne le niveau de probabilité adopté].

Nous avons dit, plus haut, que la détermination précise de ces courbes exige de très nombreux relevés. Or, bien souvent, lors de l'étalonnage d'un appareil, on est obligé, pour des raisons pratiques, de limiter le nombre d'observations. Comment, dans ces conditions, *estimer* la courbe de régression (courbe d'étalonnage) et les limites de confiance ? La réponse à cette question relève de la statistique mathématique : c'est le problème d'estimation statistique des courbes d'étalonnage. Le but de la présente note est de donner un aperçu des méthodes permettant de résoudre ce problème.

Comme ces méthodes font intervenir certaines variables aléatoires particulières, nous commencerons notre exposé par un bref rappel de la définition et des propriétés de ces variables.

II. VARIABLES χ^2, F et t

II. 1. *Variable* χ^2

II. 1. 1 — Définition et propriétés générales.

Considérons n variables *normales réduites indépendantes :*

$$U_1 \ , \ U_2 \ , \ \ldots\ldots\ldots \ , \ U_n$$

et désignons par $f_N(u_i)$ la densité de probabilité de la distribution $\{U_i\}$. On a :

$$f_N(u_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u_i^2}{2}} \tag{7}$$

(moyenne zéro, écart-type unité).

Posons :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} U_i^2 \tag{8}$$

Cherchons la densité de probabilité de la distribution de χ^2.

En prélevant au hasard un terme dans chacune des populations $\{U_1\}$, $\{U_2\}$, ..., $\{U_n\}$ on obtient un ensemble de valeurs particulières u_1, u_2, ..., u_n, auquel correspond la valeur particulière :

$$x^2 = \sum_{i=1}^{n} u_i^2 \tag{9}$$

de la variable aléatoire χ^2.

Si l'on considère les u_1, u_2, ..., u_n comme les coordonnées cartésiennes rectangulaires d'un point Q dans un espace à n dimensions, le carré de la distance du point Q à l'origine O est égal à x^2. En effet,

$$x^2 = \sum_{i=1}^{n} u_i^2 = \overline{OQ}^2 \tag{8,a}$$

Ainsi, le lieu des points Q pour lesquels on a :

$$\chi = x$$

est une hyper-sphère de centre O et de rayon x.

Par conséquent, la probabilité de trouver :

$$x < \chi < x + dx$$

en prélevant au hasard un terme dans chacune des populations $\{U_1\}$, $\{U_2\}$, ..., $\{U_n\}$ est égale à la probabilité de situer, par un tel prélèvement, le point figuratif Q (u_1, u_2, ..., u_n) dans la partie de l'espace à n dimensions, comprise entre deux hyper-sphères de centre O et de rayons respectifs x et $x + dx$.

Nous désignerons l'hyper-volume de cette partie par dV.

Les variables U_1, U_2, ..., U_n étant indépendantes ,la probabilité $dP\ (x < \chi < x + dx)$ est donnée par :

$$dP\ (x < \chi < x + dx) = \int_{dV} f_N\ (u_1)\ f_N\ (u_2)\ \ldots\ f_N\ (u_n)\ du_1\ du_2\ \ldots\ du_n$$

$$= \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^n} \int_{dV} e^{-\frac{\Sigma u_i^2}{2}} du_1\ du_2\ \ldots\ldots\ldots\ du_n \qquad (10)$$

$$= \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^n}\ e^{-\frac{\chi^2}{2}}\ dV$$

Or,

$$dV = K\ \chi^{n-1}\ d\chi \qquad (11)$$

K désignant un coefficient qui ne dépend que de n (ainsi, pour n = 2, n = 3, on a respectivement $K = 2\pi$, $K = 4\pi$).

On a donc :

$$dP\ (x < \chi < x + dx) = \frac{K}{(\sqrt{2\pi})^n}\ e^{-\frac{\chi^2}{2}}\ \chi^{n-1}\ d\chi \qquad (12)$$

Comme, d'autre part :

$$d\chi = \frac{1}{2\chi}\ d(\chi^2) \qquad (13)$$

On peut écrire, en posant :

$$\chi^2 = x\ (^*) \qquad (14)$$

$$dP\ (x < \chi^2 < x + dx) = \frac{K}{2\ (\sqrt{2\pi})^n}\ e^{-\frac{x}{2}}\ x^{\frac{n}{2}-1}\ dx \qquad (15)$$

Les valeurs de χ^2 étant comprises entre 0 et ∞, on doit nécessairement avoir :

$$\int_{x=0}^{x=\infty} dP\ (x < \chi^2 < x + dx) = 1$$

c'est-à-dire, en vertu de (15) :

$$\frac{K}{2\ (\sqrt{2\pi})^n} \int_0^{\infty} e^{-\frac{x}{2}}\ x^{\frac{n}{2}-1}\ dx = 1$$

ce qui donne, en effectuant le changement de variable $x = 2z$:

$$\frac{K}{2(\sqrt{2\pi})^n}\ 2^{\frac{n}{2}} \int_0^{\infty} e^{-z}\ z^{\frac{n}{2}-1}\ dz = 1$$

(*) Ne pas confondre avec la valeur x de la grandeur physique X.

D'où

$$K = \frac{2\,\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2})} \tag{16}$$

$\Gamma(\nu)$ étant la fonction gamma (fonction eulérienne) définie par :

$$\Gamma(\nu) = \int_0^{\infty} e^{-z}\, z^{\nu-1}\, dz \tag{17}$$

Compte tenu de (16), on tire de (15) l'expression de la densité de probabilité $f_{\chi^2}(x)$ cherchée :

$$f_{\chi^2}(x) \quad \frac{e^{-\frac{x}{2}}\; x^{\frac{n}{2}-1}}{2^{\frac{n}{2}}\,\Gamma(\frac{n}{2})} \tag{18}$$

On voit que la densité $f_{\chi^2}(x)$ ne dépend que d'un seul paramètre n, appelé « nombre de degrés de liberté ».

Cherchons la moyenne m_{χ^2} et la variance $\sigma^2_{\chi^2}$ de la distribution $\{X^2\}$

— *moyenne* m_{χ^2} :

$$m_{\chi^2} = E[X^2] = E[X] = \int_0^{\infty} x\, f_{\chi^2}(x)\, dx = \frac{1}{2^{\frac{n}{2}}\,\Gamma(\frac{n}{2})} \int_0^{\infty} x\, e^{-\frac{x}{2}}\, x^{\frac{n}{2}-1}\, dx$$

En effectuant, comme plus haut, le changement de variable x = 2 z, on obtient :

$$m_{\chi^2} = \frac{2.\,2^{\frac{n}{2}}}{2^{\frac{n}{2}}\,\Gamma(\frac{n}{2})} \int_0^{\infty} e^{-z}\, z^{\frac{n}{2}}\, dz = \frac{2\,\Gamma(\frac{n}{2}+1)}{\Gamma(\frac{n}{2})} \tag{19}$$

Mais, on sait que :

$$\Gamma(\nu) = (\nu-1)\;\Gamma(\nu-1) \tag{20}$$

donc :

$$\Gamma(\frac{n}{2}+1) = \frac{n}{2}\,\Gamma(\frac{n}{2})$$

ce qui donne, après substitution dans (19) :

$$m_{\chi^2} = E[X^2] = n \tag{21}$$

— *variance* $\sigma^2_{\chi^2}$:

$$\sigma^2_{\chi^2} = E[(X^2 - E[X^2])^2] = E[(X^2)^2] - E^2[X^2] = E[X^2] - n^2 \tag{22}$$

En raisonnant comme ci-dessus, on trouve :

$$E[X^2] = \frac{1}{2^{\frac{n}{2}}\,\Gamma(\frac{n}{2})} \int_0^{\infty} x^2\, e^{-\frac{x}{2}}\, x^{\frac{n}{2}-1}\, dx = \frac{4\Gamma(\frac{n}{2}+2)}{\Gamma(\frac{n}{2})} = (n+2)n$$

D'où

$$\sigma^2_{\chi^2} = (n+2)n - n^2 = 2n \tag{23}$$

On démontre que la variable χ^2 jouit des propriétés d'additivité suivantes :

Théorème I — Si deux variables indépendantes sont distribuées suivant les lois de χ^2, avec respectivement ν_1 et ν_2 degrés de liberté, leur somme est distribuée comme χ^2 avec $\nu = \nu_1 + \nu_2$ degrés de liberté.

Théorème II — Si la somme de deux variables positives est distribuée suivant la loi de χ^2, avec ν degrés de liberté, et si l'une d'elles est distribuée comme χ^2, avec ν_1 degrés de liberté $(\nu_1 < \nu)$,

a) l'autre est distribuée suivant la loi de χ^2, avec $\nu_2 = \nu - \nu_1$ degrés de liberté,

b) les deux variables sont *indépendantes* l'une par rapport à l'autre (mais non par rapport à leur somme).

II.1.2 — **Transformation orthogonale.**

Nous avons fait correspondre à un ensemble de valeurs $u_1, u_2, \ldots, u_n$, un point Q dans un espace à n dimensions, rapporté à un système d'axes rectangulaires.

Introduisons un nouveau système d'axes, obtenu en faisant tourner en bloc l'ancien système autour de l'origine O (cette rotation est définie par n—1 angles plans).

Entre les anciennes coordonnées $u_1, u_2, \ldots, u_n$ du point Q et ses nouvelles coordonnées $v_1, v_2, \ldots, v_n$, on a les relations :

$$v_i = \sum_{j=1}^{n} c_{ij} u_j \qquad i = 1, 2, \ldots, n \tag{24}$$

c_{ij} satisfaisant aux conditions d'orthogonalité :

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{n} c_{ij}^2 &= 1 \qquad & i = 1, 2, \ldots, n \\ \sum_{j=1}^{n} c_{sj}\, c_{tj} &= 0 \qquad & s \neq t \end{aligned} \tag{25}$$

On a évidemment :

$$\sum_{i=1}^{n} u_i^2 = \overline{OQ}^2 = \sum_{i=1}^{n} v_i^2 \tag{26}$$

Si l'on considère les $v_1, v_2, \ldots, v_n$ comme des valeurs particulières de certaines nouvelles variables aléatoires $V_1, V_2, \ldots, V_n$, on peut montrer que la probabilité de trouver :

$$v_i < V_i < v_i + dv_i$$

est donnée par $f_N(v_i)\, dv_i$. *Les nouvelles variables aléatoires sont donc, tout comme les anciennes, des variables normales réduites, indépendantes.*

Nous verrons aux paragraphes IV et V l'intérêt que présente, pour l'étude de certaines formes quadratiques, le recours au changement de variables exprimé par (24).

II. 2. *Variable* F *de* SNEDECOR

II.2.1 — Définition et propriétés générales.

Considérons deux variables *indépendantes :*

$$A_1 = \sigma_1^2 \frac{\chi_1^2}{\nu_1}$$

et (27)

$$A_2 = \sigma_2^2 \frac{\chi_2^2}{\nu_2}$$

χ_1^2, χ_2^2 étant des variables (indépendantes) distribuées comme χ^2, avec respectivement ν_1 et ν_2 degrés de liberté, et σ_1^2, σ_2^2 des constantes positives.

Formons le rapport $\frac{A_1}{A_2}$. D'après (27), on a :

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} \frac{\chi_1^2/\nu_1}{\chi_2^2/\nu_2}$$

ou encore

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} F \qquad (28)$$

en posant

$$F = \frac{\chi_1^2/\nu_1}{\chi_2^2/\nu_2} \qquad (29)$$

F est la variable de SNEDECOR

Cherchons la loi de distribution de F .

Les variables χ_1^2 et χ_2^2 étant indépendantes, on a, compte tenu de (18) :

$$dP(x_1 < \chi_1^2 < x_1+dx_1 ,\ x_2 < \chi_2^2 < x_2+dx_2) = \frac{e^{-\frac{x_1}{2}} x_1^{\frac{\nu_1}{2}-1}}{2^{\frac{\nu_1}{2}} \Gamma(\frac{\nu_1}{2})} dx_1 . \frac{e^{-\frac{x_2}{2}} x_2^{\frac{\nu_2}{2}-1}}{2^{\frac{\nu_2}{2}} \Gamma(\frac{\nu_2}{2})} dx_2$$

$$= \frac{e^{-\frac{x_1+x_2}{2}} x_1^{\frac{\nu_1}{2}-1} x_2^{\frac{\nu_2}{2}-1}}{2^{\frac{\nu_1+\nu_2}{2}} \Gamma(\frac{\nu_1}{2}) \Gamma(\frac{\nu_2}{2})} dx_1\, dx_2 \qquad (30)$$

Effectuons le changement de variables :

$$F = \frac{\chi_1^2/\nu_1}{\chi_2^2/\nu_2} = \frac{x_1}{x_2} \frac{\nu_2}{\nu_1} \qquad (31)$$

$$w = x_1 + x_2$$

On trouve successivement :

$$x_1 = \frac{\nu_1 F}{\nu_2 + \nu_1 F} w \qquad x_2 = \frac{\nu_2}{\nu_2 + \nu_1 F} w \tag{32}$$

$$dx_1\, dx_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial F} & \frac{\partial x_1}{\partial w} \\ \frac{\partial x_2}{\partial F} & \frac{\partial x_2}{\partial w} \end{vmatrix} dF\, dw = \begin{vmatrix} \frac{\nu_1 \nu_2 w}{(\nu_2 + \nu_1 F)^2} & \frac{\nu_1 F}{\nu_2 + \nu_1 F} \\ -\frac{\nu_1 \nu_2 w}{(\nu_2 + \nu_1 F)^2} & \frac{\nu_2}{\nu_2 + \nu_1 F} \end{vmatrix} dF\, dw = \frac{\nu_1 \nu_2 w}{(\nu_2 + \nu_1 F)^2} dF\, dw \tag{33}$$

D'où, après substitution dans (31) :

$$dP\,(F < F < F + dF,\ w < W < w + dw) = \left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^{\frac{\nu_1}{2}} F^{\frac{\nu_1}{2}-1} \left(1 + \frac{\nu_1}{\nu_2} F\right)^{-\frac{\nu_1+\nu_2}{2}} dF \,.\, \frac{e^{-\frac{w}{2}}\, w^{\frac{\nu_1+\nu_2}{2}-1}}{2^{\frac{\nu_1+\nu_2}{2}}\, \Gamma\left(\frac{\nu_1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu_2}{2}\right)} dw \tag{34}$$

On voit, d'après (18) et (34), que la variable W est distribuée comme χ^2 avec $\nu_1 + \nu_2$ degrés de liberté. Comme nous ne nous intéressons qu'à la variable F , calculons quelle est la probabilité *marginale* de trouver :

$$F < F < F + dF$$

Cette probabilité est donnée par :

$$dP\,(F < F < F + dF) = \left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^{\frac{\nu_1}{2}} F^{\frac{\nu_1}{2}-1} \left(1 + \frac{\nu_1}{\nu_2} F\right)^{-\frac{\nu_1+\nu_2}{2}} dF \,.\, \frac{\int_0^\infty e^{-\frac{w}{2}}\, w^{\frac{\nu_1+\nu_2}{2}-1}\, dw}{2^{\frac{\nu_1+\nu_2}{2}}\, \Gamma\left(\frac{\nu_1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu_2}{2}\right)} \tag{35}$$

Or,

$$\int_0^\infty e^{-\frac{w}{2}}\, w^{\frac{\nu_1+\nu_2}{2}-1}\, dw = 2^{\frac{\nu_1+\nu_2}{2}}\, \Gamma\left(\frac{\nu_1+\nu_2}{2}\right)$$

Par conséquent, en vertu de (35), la densité de probabilité $f_F(F)$ vaut :

$$f_F(F) = \frac{\Gamma\left(\frac{\nu_1+\nu_2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\nu_1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\nu_2}{2}\right)} \left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^{\frac{\nu_1}{2}} F^{\frac{\nu_1}{2}-1} \left(1 + \frac{\nu_1}{\nu_2} F\right)^{-\frac{\nu_1+\nu_2}{2}} \tag{36}$$

Cette relation montre que la densité $f_F(F)$ dépend de deux paramètres, les deux nombres de degrés de liberté ν_1 et ν_2 .

Les valeurs de F étant comprises entre 0 et ∞, nous pouvons écrire la relation (36) sous la forme :

$$f_F(F) = \frac{F^{\frac{\nu_1}{2}-1} \left(1 + \frac{\nu_1}{\nu_2} F\right)^{-\frac{\nu_1+\nu_2}{2}}}{\int_0^\infty F^{\frac{\nu_1}{2}-1} \left(1 + \frac{\nu_1}{\nu_2} F\right)^{-\frac{\nu_1+\nu_2}{2}} dF} \tag{37}$$

Cherchons la moyenne m_F de la distribution $\{F\}$. On a :

$$m_F = E[F] = \int_0^\infty F\, f_F(F)\, dF = \frac{\int_0^\infty F \cdot F^{\frac{\nu_1}{2}-1} \left(1+\frac{\nu_1}{\nu_2}F\right)^{-\frac{\nu_1+\nu_2}{2}} dF}{\int_0^\infty F^{\frac{\nu_1}{2}-1} \left(1+\frac{\nu_1}{\nu_2}F\right)^{-\frac{\nu_1+\nu_2}{2}} dF} = \frac{I'}{I} \qquad (38)$$

I' et I désignant respectivement les intégrales du numérateur et du dénominateur de la fraction :

En intégrant I' par parties, on trouve (en admettant $\nu_2 > 2$) :

$$I' = -\frac{\nu_2}{2-\nu_1-\nu_2} I - \frac{\nu_1}{2-\nu_1-\nu_2} I'$$

D'où

$$I' = \frac{\nu_2}{\nu_2 - 2} I$$

ce qui donne

$$m_F = \frac{\nu_2}{\nu_2 - 2} \qquad (39)$$

Ainsi, m_F ne dépend que de ν_2 et sa valeur est supérieure à l'unité (elle s'en approche lorsque ν_2 augmente).

On voit donc que :

$$m_F = E[F] = E\left[\frac{\chi_1^2/\nu_1}{\chi_2^2/\nu_2}\right] \neq \frac{E[\chi_1^2/\nu_1]}{E[\chi_2^2/\nu_2]}$$

En effet, le dernier rapport est égal, en vertu de (21), à l'unité.

II.2.2 — Tests de SNEDECOR.

— *Test unilatéral.* Revenons aux variables indépendantes A_1 et A_2 définies par (27), et prélevons au hasard un terme dans chacune des populations $\{A_1\}$, $\{A_2\}$ (plus exactement, un terme dans chacune des populations normales formant les deux groupes respectifs de ν_1 et ν_2 variables réduites normales dont dépendent A_1 et A_2).

Soient a_1 et a_2 les valeurs respectives de A_1 et de A_2 fournies par ce prélèvement. Formons le rapport :

$$\frac{a_1}{a_2}$$

Que peut-on inférer de ce rapport concernant σ_1^2 et σ_2^2 ?

Envisageons, d'abord, l'hypothèse de l'égalité :

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

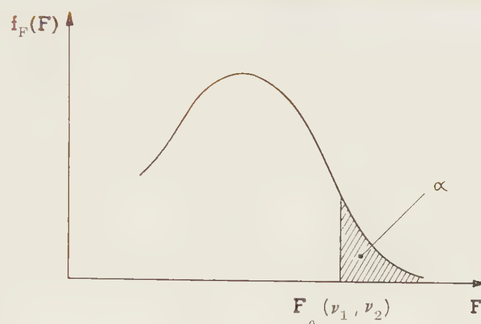
Dans ce cas, d'après (28) :

$$\frac{A_1}{A_2} = F$$

et

$$\frac{a_1}{a_2} = \mathrm{F}$$

Désignons par $F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$ une quantité définie comme suit : la probabilité de trouver $F > F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$ est égale à α (fig. 2).



Loi de distribution de la variable **F** de SNEDECOR.

Fig. 2.

Donnons à α une valeur relativement faible (par exemple : 0,05 ou 0,01) et comparons à $F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$, correspondant à cette valeur, la valeur de F fournie par le prélèvement.

Si

$$F > F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$$

l'hypothèse de l'égalité est à rejeter (au niveau de probabilité adopté).

Si

$$F < F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$$

le résultat du prélèvement ne s'oppose pas à l'éventualité d'avoir :

soit $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$

soit $\sigma_1^2 < \sigma_2^2$

— *Test bilatéral*. Dans le cas où l'on désire vérifier, avant tout, l'hypothèse de l'égalité, on forme le rapport entre a_1/ν_1 et a_2/ν_2 en prenant comme numérateur la plus grande de ces deux quantités a_1/ν_1 et a_2/ν_2 (ce rapport est donc supérieur ou, éventuellement, égal à l'unité).

Si l'on trouve :

$$F > F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$$

l'hypothèse de l'égalité est à rejeter.

Si, au contraire :

$$F < F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$$

cette hypothèse peut être admise.

Remarque : La fonction $F_{\alpha}(\nu_1, \nu_2)$ a été tabulée pour diverses valeurs de α, ν_1, ν_2.

Pour le test bilatéral, la valeur de α, indiquée dans les tables, doit être multipliée par 2.

II. 3. *Variable* **t** *de* STUDENT

II.3.1 — Définition et propriétés générales.

Considérons deux variables *indépendantes* Y et A dont la première est distribuée suivant la loi normale autour d'une moyenne m, avec un écart-type σ, et dont la seconde est définie par :

$$A = \sigma^2 \frac{\chi^2}{\nu} \tag{40}$$

χ^2 étant une variable distribuée suivant la loi de χ^2, avec ν degrés de liberté.

Posons :

$$\mathbf{t} = \frac{Y - m}{\sqrt{A}} = \frac{\frac{Y-m}{\sigma}}{\sqrt{\chi^2/\nu}} = \frac{U}{\sqrt{\chi^2/\nu}}$$

U étant une variable normale réduite, indépendante de χ^2.

t est la variable de STUDENT.

Cherchons la densité de probabilité $f_t(t)$ de la distribution $\{\mathbf{t}\}$.

En élevant au carré les deux membres de (41), on obtient :

$$|\mathbf{t}|^2 = \frac{\left(\frac{Y-m}{\sigma}\right)^2}{\chi^2/\nu} \tag{42}$$

$|\mathbf{t}|$ désignant la valeur absolue de **t**.

Or, $\frac{Y-m}{\sigma}$ est une variable normale réduite. Par conséquent, $|\mathbf{t}|^2$ n'est autre que la variable $F(\nu_1, \nu_2)$, avec $\nu_1 = 1$ et $\nu_2 = \nu$.

La probabilité de trouver

$$|t|^2 < |\mathbf{t}|^2 < |t|^2 + d|t|^2$$

vaut, en vertu de (36) :

$$dP(|t|^2 < |\mathbf{t}|^2 < |t|^2 + d|t|^2) = \frac{\Gamma\left(\frac{1+\nu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)} \left(\frac{1}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} |t|^{-1} \left(1 + \frac{|t|^2}{\nu}\right)^{-\frac{1+\nu}{2}} d|t|^2 \tag{43}$$

ce qui donne, en remarquant que :

$$d|t|^2 = 2\,|t|\,d|t|.$$

$$dP(|t| < |\mathbf{t}| < |t| + d|t|) = \frac{2\Gamma\left(\frac{1+\nu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)} \left(\frac{1}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{|t|^2}{\nu}\right)^{-\frac{1+\nu}{2}} d|t| \tag{44}$$

Les valeurs de **t** étant comprises entre $-\infty$ et $+\infty$, à chaque valeur de $|t|$ correspondent deux valeurs de t (de signes opposés), et comme la fonction de $|t|$, qui figure dans (44), est paire, on peut remplacer, dans cette relation, $|t|$ par t, à condition de supprimer, dans le second membre, le facteur 2.

On obtient :

$$dP(t < \mathbf{t} < t + dt) = \frac{\Gamma(\frac{1+\nu}{2})}{\Gamma(\frac{1}{2})\Gamma(\frac{\nu}{2})} (\frac{1}{\nu})^{\frac{1}{2}} (1+\frac{t^2}{\nu})^{-\frac{1+\nu}{2}} dt \quad (45)$$

D'où, compte tenu de $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$:

$$f_t(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi\nu}} \frac{\Gamma(\frac{1+\nu}{2})}{\Gamma(\frac{\nu}{2})} (1+\frac{t^2}{\nu})^{-\frac{1+\nu}{2}} \quad (46)$$

ou, sous une autre forme :

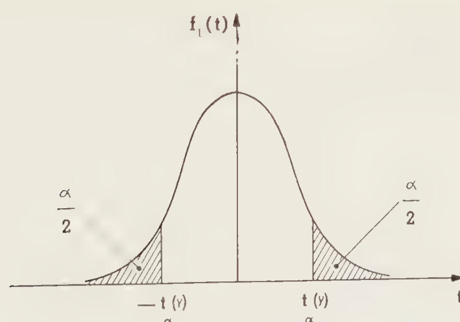
$$f_t(t) = \frac{(1+\frac{t^2}{\nu})^{-\frac{1+\nu}{2}}}{\int_{-\infty}^{\infty} (1+\frac{t^2}{\nu})^{-\frac{1+\nu}{2}} dt} \quad (47)$$

On voit que $f_t(t)$ ne dépend que du seul paramètre ν.

II.3.2 — Limites de confiance de m.

Prélevons au hasard un terme dans chacune des populations $\{Y\}$, $\{A\}$. Soient y et a les valeurs respectives de Y et de A, fournies par ce prélèvement. Que peut-on inférer de ces valeurs concernant m ?

Avant de répondre à cette question, introduisons la quantité $t_\alpha(\nu)$ définie comme suit : la probabilité de trouver $|t| > t_\alpha(\nu)$ est égale à α (fig. 3).



Loi de distribution de la variable **t** de STUDENT.

Fig. 3.

D'après cette définition et en vertu de (41), il y a 100 $(1-\alpha)$ chances sur 100 que y et a satisfassent à l'inégalité :

$$\left|\frac{y-m}{\sqrt{a}}\right| < t_{\alpha}(\nu)$$

Nous pouvons répondre maintenant à la question posée plus haut.

Il y a une probabilité $(1-\alpha)$ que la moyenne m de la distribution $\{Y\}$ soit comprise entre :

$$y - t_{\alpha}(\nu)\sqrt{a} \qquad \text{et} \qquad y + t_{\alpha}(\nu)\sqrt{a}$$

Ces deux valeurs constituent les *limites de confiance* de m, au niveau de probabilité $(1-\alpha)$.

Remarques : 1. — La fonction $t_{\alpha}(\nu)$ a été tabulée pour diverses valeurs de α et de ν.

2. — Lorsque ν augmente, la distribution de χ^2/ν se resserre de plus en plus autour de l'unité. En effet, la variance de χ^2/ν :

$$\sigma^2_{\chi^2/\nu} = \frac{\sigma^2_{\chi^2}}{\nu^2} = \frac{2\nu}{\nu^2} = \frac{2}{\nu}$$

diminue avec ν.

En remplaçant, dans (41), χ^2/ν par l'unité, on obtient :

$$t = U$$

ce qui montre que, lorsque ν devient grand, on peut substituer à $t_{\alpha}(\nu)$, le h_{α} bien connu de la distribution normale.

IV. ESTIMATIONS ET ESTIMATEURS

Considérons une variable aléatoire Y dont la moyenne m et la variance σ^2 nous sont inconnues.

Soit

$$y_1, y_2, \ldots\ldots\ldots, y_n$$

un ensemble de n valeurs particulières de Y, obtenu en prélevant au hasard un terme de chacune des populations $\{Y_1\}, \{Y_2\}, \ldots, \{Y_n\}$, $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$ étant n variables aléatoires *indépendantes* identiques à Y (ce mode de prélèvement rend les valeurs de $y_1, y_2, \ldots, y_n$ indépendantes entre elles).

L'ensemble $y_1, y_2, \ldots, y_n$ constitue un échantillon particulier (de n éléments) de la variable aléatoire Y. Désignons par $\bar{y}$ et s'^2 la moyenne et la variance de cet échantillon. On a :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i}{n} \qquad (48)$$

$$s'^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2}{n} \qquad (49)$$

Les valeurs de $\bar{y}$ et de s'^2 étant propres à chaque échantillon, on peut considérer $\bar{y}$ et s'^2 comme valeurs particulières de deux variables aléatoires définies respectivement par :

$$\overline{Y} = \frac{\sum_{i=1}^{n} Y_i}{n} \tag{50}$$

$$S'^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (Y_i - \overline{Y})^2}{n} \tag{51}$$

Il est à noter que la distribution de $\overline{Y}$ et celle de S'^2 dépendent, d'une part, de la loi de distribution de Y et, d'autre part, du nombre n d'éléments composant l'échantillon.

Cela étant, il semble logique de prendre $\bar{y}$ et s'^2 comme *estimations* de m et de σ^2, auquel cas on donne le nom *d'estimateurs* de m et de σ^2 aux variables aléatoires $\overline{Y}$ et S'^2.

Quelle confiance peut-on accorder à de telles estimations ou encore quelles sont les caractéristiques d'un bon estimateur ?

Avant de répondre à cette question, rappelons la définition générale de l'estimateur.

Etant donnée une variable aléatoire Y dont la loi de distribution dépend d'un certain paramètre δ, on appelle « estimateur de δ » toute fonction (variable aléatoire) :

$$D = D(Y_1 , Y_2 , \ldots, Y_n)$$

qui jouit des propriétés suivantes :

1. Estimateur absolument correct (ou sans biais).

$$E[D] = \delta$$

$$E\left[(D - E[D])^2\right] \rightarrow 0 \qquad \text{lorsque } n \rightarrow \infty$$

2. Estimateur correct (ou biaisé).

$$\left.\begin{array}{ll} E[D] = \delta + \varepsilon(n) & \text{avec } \varepsilon(n) \rightarrow 0 \\ E\left[(D - E[D])^2\right] \rightarrow 0 & \end{array}\right\} \text{lorsque } n \rightarrow \infty$$

On comprend dès lors qu'un estimateur est d'autant meilleur que sa moyenne se trouve plus près de la valeur du paramètre à estimer et que sa dispersion est plus faible car, lorsqu'il en est ainsi, l'estimation :

$$d = D(y_1 , y_2 , \ldots , y_n)$$

a de grandes chances d'être très voisine de δ.

Montrons, à titre d'exemple, que $\overline{Y}$ est un estimateur absolument correct de m tandis que S'^2 est un estimateur biaisé de σ^2.

$\overline{Y}$

$$E[\overline{Y}] = \frac{1}{n} E[\sum_{i=1}^{n} Y_i] = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} E[Y_i] = \frac{nm}{n} = m \tag{52}$$

S'^2

$$E[S'^2] = \frac{1}{n} E[\sum_{i=1}^{n}(Y_i - \overline{Y})^2] = \frac{1}{n} E[\sum_{i=1}^{n}(Y_i - m - \overline{Y} + m)^2] = \frac{1}{n} E[\sum_{i=1}^{n}(Y_i - m)^2 - n(\overline{Y} - m)^2]$$

ou

$$E[S'^2] = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} E[(Y_i - m)^2] - E[(\overline{Y} - m)^2]$$

Or, $E[(Y_i - m)^2]$ est la variance σ^2 de Y. Quant au terme $E[(\overline{Y} - m)^2]$, il représente la variance de $\overline{Y}$, et l'on sait que cette dernière est égale à $\frac{\sigma^2}{n}$. On a donc :

$$E[S'^2] = \frac{n\sigma^2}{n} - \frac{\sigma^2}{n} = \sigma^2 - \frac{\sigma^2}{n} \qquad (53)$$

Ce résultat montre que l'estimateur absolument correct de σ^2 n'est pas S'^2 mais la variable aléatoire :

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (Y_i - \overline{Y})^2}{n-1} \qquad (54)$$

En effet,

$$E[S^2] = \frac{n}{n-1} E[S'^2] = \sigma^2$$

Loi de distribution de S^2 dans le cas où Y est une variable normale.

Pour trouver la loi de distribution de S^2 dans ce cas particulier important, écrivons (54) sous la forme :

$$\frac{(n-1)S^2}{\sigma^2} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Y_i - m}{\sigma} - \frac{\overline{Y} - m}{\sigma}\right)^2 \qquad (55)$$

Posons :

$$\frac{Y_i - m}{\sigma} = U_i \qquad i = 1, 2, \ldots, n \qquad (56)$$

$U_1, U_2, \ldots, U_n$ sont des variables normales réduites indépendantes.

Après substitution dans (55), on obtient :

$$\frac{(n-1)S^2}{\sigma^2} = \sum_{i=1}^{n} (U_i - \overline{U})^2 = \sum_{i=1}^{n} U_i^2 - n\overline{U}^2 \qquad (57)$$

avec

$$\overline{U} = \frac{\sum_{i=1}^{n} U_i}{n} \qquad (58)$$

Effectuons maintenant un changement de variables du type (24) :

$$V_j = \sum_{i=1}^{n} c_{ji} U_i \qquad j = 1, 2, \ldots, n \qquad (24)$$

en prenant :

$$c_{1i} = \frac{1}{\sqrt{n}} \qquad i = 1, 2, \ldots, n \qquad (59)$$

ce qui donne :

$$V_1 = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^{n} U_i = \sqrt{n}\,\overline{U} \qquad (60)$$

et en choisissant les autres coefficients c_{ji} de manière à satisfaire aux conditions d'orthogonalité (25).

Notons que (59) est compatible avec la première de ces conditions :

$$\sum_{i=1}^{n} c_{1i}^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right)^2 = 1$$

Partant de (57) et compte tenu de (26) et de (60), on trouve :

$$\frac{(n-1)S^2}{\sigma^2} = \sum_{i=1}^{n} V_i^2 - V_1^2 = \sum_{i=2}^{n} V_i^2 \qquad (61)$$

Comme V_2, V_3, ..., V_n sont des variables normales réduites indépendantes, $\sum_{i=1}^{n} V_i^2$ n'est autre que la variable χ^2, avec n — 1 degrés de liberté. La loi de distribution cherchée, tirée de (61), est donc :

$$S^2 = \sigma^2 \frac{\chi^2_{n-1}}{n-1} \qquad (62)$$

(l'indice n — 1 de χ^2 rappelle le nombre de degrés de liberté).

On vérifie aisément que, dans le cas particulier considéré :

$$E[S^2] = \sigma^2 E[\frac{\chi^2_{n-1}}{n-1}] = \sigma^2$$

Des relations (56), (58) et (60), on tire :

$$\overline{Y} = \sigma \overline{U} + m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} V_1 + m \qquad (63)$$

ce qui montre que :

1°) $\overline{Y}$ est une variable normale distribuée autour de la moyenne m avec un écart-type $\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ (comme il fallait s'y attendre) ;

2°) les variables $\overline{Y}$ et S^2 sont indépendantes entre-elles (V_1 est indépendant de V_2, V_3, ..., V_n).

Il en résulte, compte tenu de (41) et de (62), que le rapport :

$$\frac{\overline{Y} - m}{\sqrt{S^2/n}} \qquad (64)$$

est distribué comme la variable **t** de STUDENT, avec n — 1 degrés de liberté.

Les limites de confiance de m, au niveau de probabilité $(1 - \alpha)$, sont donc :

$$\overline{y} - t_\alpha (n-1) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{et} \quad \overline{y} + t_\alpha (n-1) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad (65)$$

On voit que ces limites se resserrent lorsque n augmente.

V. ESTIMATION DES COURBES D'ETALONNAGE

Nous sommes maintenant en mesure d'aborder le problème d'estimation des courbes d'étalonnage. Pour traiter ce problème, nous admettrons la validité des hypothèses suivantes :

1. La distribution liée $\{Y|X = x\}$ est normale.
2. La courbe de régression y_R est homoscédastique :

$$\sigma^2_{y|x} = \sigma^2$$

3. L'équation de la courbe de régression est du type :

$$y_R = \gamma_0 + \gamma_1 x + \ldots + \gamma_h x^h + \ldots + \gamma_r x^r \quad (66)$$

Cela étant, voici un exemple de la marche à suivre pour estimer la courbe de régression y_R et les limites de confiance $y'_{L,(1-\alpha)}$ et $y''_{L,(1-\alpha)}$.

A. *Relevé des données expérimentales*

Pour relever les données expérimentales, on procède généralement comme suit :

On commence par choisir la gamme d'étalonnage, c'est-à-dire le nombre n de points d'observation et les valeurs :

$$x_1 , x_2 , \ldots , x_i , \ldots , x_n$$

qui les définissent (valeurs particulières de la grandeur physique X).

On fixe ensuite le nombre p des gammes d'étalonnage (nous admettrons ici que, pour toutes les p gammes, on utilise le même ensemble de valeurs $x_1 , x_2 , \ldots , x_n$).

Chaque résultat de mesure, y_{ik} , est donc affecté de deux indices : i , numéro du point d'observation, et k , numéro de la gamme d'étalonnage. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'un tableau tel que ci-dessous :

k \ i	x_1	x_2	....	x_i	....	x_n
1	y_{11}	y_{21}	....	y_{i1}	....	y_{n1}
2	y_{12}	y_{22}	....	y_{i2}	....	y_{n2}
⋮	⋮	⋮		⋮		⋮
k	y_{1k}	y_{2k}	....	y_{ik}	....	y_{nk}
⋮	⋮	⋮		⋮		⋮
p	y_{1p}	y_{2p}	....	y_{ip}	....	y_{np}

B. *Estimation de la variance liée* $\sigma^2_{y|x}$

Chaque point d'observation fournit, grâce aux p gammes, une estimation de la variance liée de $\sigma^2_{y|x}$ $(= \sigma^2)$.

$$s^2_{y|x_i} = \frac{\sum_{k=1}^{p} (y_{ik} - y_{i.})^2}{p - 1} \quad (67)$$

avec :

$$y_{i.} = \frac{\sum_{k=1}^{p} y_{ik}}{p} \quad (68)$$

Il est parfois utile de vérifier, par un test statistique, si les n estimations (indépendantes) de σ^2, ainsi obtenues, appartiennent bien à une même population (vérification de l'hypothèse 2, contrôle de la régularité de fonctionnement de l'appareil de mesure).

Le test de COCHRAN est particulièrement indiqué pour cette vérification. Ce test est relatif à la comparaison de l estimations *indépendantes*, $s_1^2, s_2^2, \ldots, s_l^2$, d'une variable aléatoire S^2 distribuée comme $\sigma^2 \frac{\chi_\nu^2}{\nu}$. Il consiste à former le rapport :

$$g = \frac{\text{plus grand de } s_i^2}{\sum_{i=1}^{l} s_i^2} \tag{69}$$

et à le comparer à une certaine limite $g_\alpha(l, \nu)$ (tabulée pour diverses valeurs de l et de ν).

Si

$$g < g_\alpha(l, \nu) \tag{70}$$

les estimations $s_1^2, s_2^2, \ldots, s_l^2$ ne diffèrent pas significativement entre elles, avec un risque d'erreur n'excédant pas 100 α %.

Dans notre cas, $l = n$ et $\nu = p - 1$.

Lorsque les n estimations $s_{y|x}^2$ peuvent être considérées comme appartenant à une même population, une meilleure estimation de σ^2 est donnée par :

$$s_{y|x}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} s_i^2}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{p} (y_{ik} - y_{i.})^2}{np - n} \tag{71}$$

L'estimateur correspondant est :

$$S_{y|x}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\sum_{k=1}^{p} (Y_{ik} - Y_{i.})^2}{p - 1} \tag{72}$$

Cet estimateur est distribué suivant la loi :

$$S_{y|x}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \sigma^2 \frac{\chi_{p-1}^2}{p-1} = \frac{\sigma^2}{np - n} \sum_{i=1}^{n} \chi_{p-1}^2$$

ou, en vertu du théorème 2 (étendu au cas d'une somme de plus de deux composantes) :

$$S_{y|x}^2 = \sigma^2 \frac{\chi_{np-n}^2}{np - n} \tag{73}$$

C. *Estimation de la courbe de régression*

Pour estimer la courbe de régression, nous prendrons, comme estimation de $m_{y|x_i}$, la moyenne $y_{i.}$ définie par :

$$y_{i.} = \frac{\sum_{k=1}^{p} y_{.k}}{p}$$

Aux moyennes $y_{1.}$, $y_{2.}$, ..., $y_{n.}$ correspondent dans le plan (x, y) n points figuratifs $(x_i, y_{i.})$.

Soit

$$y_r = c_0 + c_1 x + \ldots + c_h x^h + \ldots + c_r x^r \tag{74}$$

l'équation *estimée* de la courbe de régression.

En prenant $r = n - 1$, il est possible de faire passer cette courbe par les n points figuratifs $(x_i, y_{i.})$. Cependant, une telle courbe ne présente guère d'intérêt pratique étant donné le caractère aléatoire des résultats de mesures : les ordonnées $y_{i.}$ sont distribuées, autour de $m_{y|x_i}$, avec une variance liée $\frac{\sigma^2}{p}$ (variance de la moyenne des p variables indépendantes de variance σ^2).

Il semble donc logique d'admettre que les ordonnées $y_{i.}$ puissent présenter, par rapport à la courbe estimée de régression, un écart quadratique moyen comparable à $\frac{\sigma^2}{p}$.

Cherchons l'équation d'une telle courbe de régression.

Pour la commodité des calculs, nous allons exprimer cette équation à l'aide des polynômes *orthogonaux,* en écrivant :

$$y_r = b_0 P_0(x) + b_1 P_1(x) + \ldots + b_h P_h(x) + \ldots b_r P_r(x) = \sum_{h=0}^{r} b_h P_h(x) \tag{75}$$

$P_h(x)$ est un polynôme de degré h en x et les polynômes sont définis par les conditions d'orthogonalité :

$$P_o(x) = 1$$

$$\sum_{i=1}^{n} P_s(x_i) P_t(x_i) = 0 \qquad s \neq t \tag{76}$$

(Pour la détermination des polynômes orthogonaux, voir réf. [3,b] Il est à noter que les coefficients de ces polynômes ne dépendent que du choix de x_i).

Posons :

$${}_iy_r = y_r(x_i) = \sum_{h=o}^{r} b_h P_h(x_i)$$

et formons l'expression :

$$\Delta^2 = \sum_{i=1}^{n} (y_{i.} - {}_iy_r)^2 = \sum_{i=1}^{n} [y_{i.} - \sum_{h=o}^{r} b_h P_h(x_i)]^2 \tag{77}$$

Compte tenu de (76), on trouve :

$$\Delta^2 = \sum_{i=1}^{n} y_{i.}^2 - 2 \sum_{h=o}^{r} b_h \sum_{i=1}^{n} y_{i.} P_h(x_i) + \sum_{h=o}^{r} b_h^2 \sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i) \tag{78}$$

Cherchons les valeurs de b_h $(h = 0, 1, \ldots, r)$ qui rendent minimum Δ^2.

En résolvant le système d'équations :

$$\frac{\partial \Delta^2}{\partial b_h} = 0 \qquad h = 0, 1, \ldots, r$$

on obtient :

$$b_h = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_{i.} P_h(x_i)}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)} \qquad h = 0, 1, \ldots, r \tag{79}$$

ce qui donne, après substitution dans (78) :

$$\Delta^2 = \sum_{i=1}^{n} y_{i.}^2 - \sum_{h=o}^{r} b_h^2 \sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i) \tag{80}$$

Les relations (79) et (80) montrent l'intérêt de l'emploi des polynômes orthogonaux : la première de ces relations indique que la valeur de b_h est indépendante de r, la seconde fait voir qu'une augmentation de r se traduit dans Δ^2 par une simple soustraction de nouveaux termes (ceux-ci étant positifs, ils réduisent la valeur de Δ^2).

Avant d'étudier la loi de distribution de Δ^2, exprimons, à l'aide de polynômes orthogonaux $P_h(x)$, l'équation (66) *présumée* de la courbe de régression :

$$y_R = m_{y|x} = \beta_0 P_0(x) + \beta_1 P_1(x) + \ldots + \beta_h P_h(x) + \ldots + \beta_r P_r(x) = \sum_{h=o}^{r} \beta_h P_h(x) \tag{81}$$

Posons :

$$m_i = y_R(x_i) = \sum_{h=o}^{r} \beta_h P_h(x_i) \tag{82}$$

Il est aisé de montrer qu'en vertu de (76) :

$$\beta_h = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i P_h(x_i)}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)} \tag{83}$$

et, par conséquent :

$$m_i = \sum_{h=o}^{r} P_h(x_i) \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i P_h(x_i)}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)} \tag{84}$$

Ecrivons maintenant (80) sous la forme :

$$\Delta^2 = \sum_{i=1}^{n} (y_{i.} - m_i + m_i)^2 - \sum_{h=o}^{r} b_h^2 \sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)$$

Compte tenu de (76), (79) et (84), on trouve :

$$\Delta^2 = \sum_{i=1}^{n} (y_{i.} - m_i)^2 - 2 \sum_{i=1}^{n} y_{i.} m_i - \sum_{i=1}^{n} m_i^2 - \sum_{h=o}^{r} b_h \sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)$$

$$= \sum_{i=1}^{n} (y_{i.} - m_i)^2 - 2 \sum_{h=o}^{r} \left[\sum_{i=1}^{n} y_{i.} P_h(x_i) \right] \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i P_h(x_i)}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)}$$

$$- \sum_{h=o}^{r} \frac{\left[\sum_{i=1}^{n} m_i P_h(x_i) \right]^2}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)} - \sum_{h=o}^{r} \frac{\left[\sum_{i=1}^{n} y_{i.} P_h(x_i) \right]^2}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)}$$

$$= \sum_{i=1}^{n} (y_{i.} - m_i)^2 - \sum_{h=o}^{r} \frac{\left[\sum_{i=1}^{n} (y_{i.} - m_i) P_h(x_i) \right]^2}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)}$$

En divisant par $\frac{\sigma^2}{p}$ les deux membres de cette relation et en passant aux variables aléatoires, on a :

$$\frac{\Delta^2}{\sigma^2/p} = \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{Y_{i.} - m_i}{\sigma / \sqrt{p}}\right]^2 - \sum_{h=o}^{r} \frac{\left[\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Y_{i.} - m_i}{\sigma / \sqrt{p}}\right) P_h(x_i)\right]^2}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)} \qquad (85)$$

Posons

$$\frac{Y_{i.} - m_i}{\sigma / \sqrt{p}} = U_i \qquad i = 1, 2, \ldots\ldots\ldots, n \qquad (86)$$

$U_1, U_2, \ldots, U_n$ sont des variables réduites indépendantes.

Après substitution dans (85), on obtient :

$$\frac{\Delta^2}{\sigma^2/p} = \sum_{i=1}^{n} U_i^2 - \sum_{h=o}^{r} \frac{\left[\sum_{i=1}^{n} U_i P_h(x_i)\right]^2}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)} \qquad (87)$$

Effectuons maintenant le changement de variables :

$$V_j = \sum_{i=1}^{n} c_{ji} U_i \qquad j = 1, 1, \ldots, n$$

en prenant :

$$c_{h+1,i} = \frac{P_h(x_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)}} \qquad \begin{cases} h = 0, 1, \ldots, r \\ i = 1, 2, \ldots, n \end{cases} \qquad (88)$$

ce qui donne :

$$V_{h+1} = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)}} \sum_{i=1}^{n} P_h(x_i) U_i \qquad (89)$$

et en choisissant les autres coefficients c_{ji} de manière à satisfaire aux conditions d'orthogonalité (25).

Notons que (88) est compatible avec ces conditions d'orthogonalité. En effet :

$$\sum_{i=1}^{n} c_{h+1,i}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)} = 1 \qquad h = 0, 1, \ldots, r$$

et, en vertu de (76) :

$$\sum_{i=1}^{n} c_{s+1,i}\, c_{t+1,i} = \frac{\sum_{i=1}^{n} P_s(x_i)\, P_t(x_i)}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^{n} P_s^2(x_i)\right]\left[\sum_{i=1}^{n} P_t^2(x_i)\right]}} = 0 \qquad \begin{cases} s, t = 0, 1, \ldots, r \\ s \neq t \end{cases}$$

Partant de (87), et compte tenu de (26) et (89), on trouve :

$$\frac{\Delta^2}{\sigma^2/p} = \sum_{i=1}^{n} V_i^2 - \sum_{i=1}^{r+1} V_i^2 = \sum_{i=r+2}^{n} V_i^2 \qquad (90)$$

Comme V_{r+2}, V_{r+3}, ..., V_n sont des variables normales réduites indépendantes, $\frac{\Delta^2}{\sigma^2/p}$ est distribué comme χ^2, avec n—r—1 degrés de liberté.

On arrive ainsi à la définition d'un estimateur absolument correct de σ^2/p (variance résiduelle) :

$$S_r^2 = \frac{\Delta^2}{n-r-1} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(Y_{i.} - {}_iY_r)^2}{n-r-1} \tag{91}$$

Les estimations :

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_{i.} - {}_iy_r)^2}{n-r-1} = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_{i.}^2 - \sum_{h=o}^{r} b_h^2 \sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)}{n-r-1} \tag{92}$$

qu'il fournit, sont distribuées, en vertu de (90), suivant la loi :

$$S_r^2 = \frac{\sigma^2}{p}\frac{\chi^2_{n-r-1}}{n-r-1} \tag{93}$$

Cela étant, pour estimer, d'après les k gammes d'étalonnage, les valeurs de r et de β_h, on donne à r successivement les valeurs 0, 1, ..., n—1 et l'on détermine, à l'aide des formules (79) et (92), les valeurs correspondantes de s_r^2. On s'arrête à la valeur de r pour laquelle l'écart quadratique moyen des ordonnées $y_{i.}$, par rapport à la courbe estimée de régression, est comparable à $\frac{\sigma^2}{p}$, c'est-à-dire pour laquelle le rapport :

$$f_r = \frac{s_r^2}{s_{y.x}^2/p} \tag{94}$$

ne diffère pas significativement de l'unité.

Les variables S_r^2 et $S_{y.x}^2/p$ étant indépendantes et distribuées respectivement comme $\frac{\sigma^2}{p}\frac{\chi^2_{n-r-1}}{n-r-1}$ et $\frac{\sigma^2}{p}\frac{\chi^2_{np-n}}{np-n}$, le test (unilatéral) de SNEDECOR est applicable. Le critère pour r est donc :

$$f_r < f_\alpha(n-r-1\ ,\ np-n) \tag{95}$$

Quant aux coefficients b_h, ils sont déterminés au fur et à mesure des calculs car ils interviennent dans l'expression (92) de s_r^2. Ces coefficients constituent des estimations absolument correctes des β_h correspondants.

En effet, considérons les b_h comme des valeurs particulières des variables aléatoires :

$$B_h = \frac{\sum_{i=1}^{n} Y_{i.}\ P_h(x_i)}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)} \qquad h = 0, 1, \ldots, r \tag{96}$$

Partant de ces relations, et compte tenu de (83), (86) et (89), on trouve :

$$B_h = \frac{\sum_{i=1}^{n}(Y_{i.} - m_i + m_i)\,P_h(x_i)}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)} = \frac{\sigma}{\sqrt{p}}\frac{\sum_{i=1}^{n} U_i\ P_h(x_i)}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)} + \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i\ P_h(x_i)}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)}$$

$$= \frac{\sigma/\sqrt{p}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)}}\,V_{h+1} + \beta_h \tag{97}$$

ce qui montre que :

1°) B_0, B_1, ..., B_r sont des variables normales distribuées autour des moyennes respectives β_0, β_1, ..., β_r, avec des écarts-types respectifs :

$$\sigma_{B_h} = \frac{\sigma/\sqrt{p}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)}} \qquad h = 0, 1, \ldots, r \tag{98}$$

2°) Les variables B_0, B_1, ..., B_r sont indépendantes aussi bien entre-elles que par rapport à S_r^2.

Remarque : Si, dans l'équation (81), un ou plusieurs coefficients β_h sont nuls, par exemple β_q $(q < r)$, il est aisé de voir, d'après (97), que le terme :

$$b_q^2 \sum_{i=1}^{n} P_q^2(x_i)$$

est distribué comme $\frac{\sigma^2}{p}\chi_1^2$ (un degré de liberté).

Par conséquent, si, au cours du calcul de s_r^2, l'un des coefficients b_h, par exemple b_q, satisfait à l'inégalité :

$$\frac{b_q^2 \sum_{i=1}^{n} P_q^2(x_i)}{s_{y|x}^2/p} < f_\alpha(1, np-n) \qquad \text{(test unilatéral de SNEDECOR)}$$

le terme en b_q peut être omis dans l'équation (75).

Il est évident que, pour chaque terme omis, le dénominateur $n-r-1$ de l'expression de s_r^2 doit être majoré d'une unité [voir (90)].

D. *Estimation des limites de confiance*

Considérons les valeurs $y_r(x)$, pour x donné, comme des valeurs particulières de la variable aléatoire *liée* :

$$Y_r(x) = \sum_{h=0}^{r} B_h P_h(x) \tag{99}$$

D'après C 1°), $B_h P_h(x)$ est une variable normale, de moyenne $\beta_h P_h(x)$ et d'écart-type $\sigma_{B_h} P_h(x)$. Il en résulte, en vertu de (81) et (90), que $Y_r(x)$ est une variable normale, de moyenne $m_{y|x}$; son écart-type vaut :

$$\sigma_{Y_r|x} = \sqrt{\sum_{h=0}^{r} \sigma_{B_h}^2 P_h^2(x)}$$

ou, en vertu de (98) :

$$\sigma_{Y_r|x} = \sigma\sqrt{\varphi_r(x)} \tag{100}$$

en posant :

$$\varphi_r(x) = \frac{1}{p} \sum_{h=0}^{r} \frac{P_h^2(x)}{\sum_{i=1}^{n} P_h^2(x_i)} \tag{101}$$

Formons le rapport :

$$\frac{Y(x) - Y_r(x)}{\sqrt{S_{y|x}^2 [1 + \varphi_r(x)]}} \tag{102}$$

Le numérateur de ce rapport est une variable normale de moyenne nulle ; en effet :

$$E[Y(x) - Y_r(x)] = m_{y|x} - m_{y|x} = 0$$

L'écart-type du numérateur est :

$$\sigma_{(y-y_r)|x} = \sqrt{\sigma^2 + \sigma^2 \varphi_r(x)} = \sigma\sqrt{1 + \varphi_r(x)}$$

D'autre part, comme, en vertu de (73) :

$$S^2_{y|x} = \sigma^2 \frac{\chi^2_{np-n}}{np-n} \qquad (73)$$

le carré du dénominateur est distribué suivant la loi :

$$\sigma^2 [1 + \varphi_r(x)] \frac{\chi^2_{np-n}}{np-n}$$

On voit ainsi que, d'après la définition (41), le rapport (102) est distribué comme la variable **t** de STUDENT, avec np—n degrés de liberté.

Dès lors, les valeurs :

$$\left.\begin{array}{l} y'_{l,(1-\alpha)} = y_r - t_\alpha(np-n) \,.\, s_{y|x} \sqrt{1+\varphi_r(x)} \\ y''_{l,(1-\alpha)} = y_r + t_\alpha(np-n) \,.\, s_{y|x} \sqrt{1+\varphi_r(x)} \end{array}\right\} \qquad (103)$$

constituent, pour le résultat de mesure y, les limites de confiance à $100(1-\alpha)$ % des mesures.

Remarque. — Il est à noter que, en augmentant le nombre p de gammes d'étalonnage, on peut rendre $\varphi_r(x)$ petit par rapport à l'unité, auquel cas les limites de confiance s'obtiennent par simple translation de la courbe y_r, parallèlement à l'axe des y, d'une quantité $\pm t_\alpha(np-n).s_{y|x}$.

VI. CAS DE LA REGRESSION LINEAIRE

La régression est linéaire lorsque l'inégalité (95) est satisfaite pour r = 1.

Dans ce cas, il n'y a que deux polynômes orthogonaux :

$$P_0(x) = 1$$
$$P_1(x) = x - x_.$$

avec

$$x_. = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \qquad (104)$$

Les formules à utiliser deviennent :

$$y_1 = b_0 + b_1(x - x_.)$$

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_{i.}}{n} = y_{..} \qquad (105)$$

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_{i.}(x_i - x_.)}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - x_.)^2} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_{i.} - y_{..})(x_i - x_.)}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - x_.)^2} \qquad (106)$$

$$y_1 = y_{..} + b_1(x - x_.) \qquad (107)$$

Cette droite passe par le point $(x_. , y_{..})$.

On a aussi :

$$\varphi_1(x) = \frac{1}{np} + \frac{(x - x_.)^2}{p \sum_{i=1}^{n}(x_i - x_.)^2} \qquad (108)$$

Remarques. 1 — Pour tenir compte d'une dérive possible de l'appareil de mesure, il est à conseiller de réestimer la constante β_0 avant de procéder à une série de mesures.

Généralement, pour cette réestimation, on se contente de relever deux résultats de mesure y_1 et y_2 correspondant à deux valeurs particulières x_1 et x_2 de la grandeur X.

On démontre[(6)] que la meilleure estimation de la droite de régression est obtenue, dans ce cas, en faisant passer la droite, de pente connue b_1, par le point $(\frac{x_1 + x_2}{2}, \frac{y_1 + y_2}{2})$.

Il est utile de s'assurer que l'écart quadratique moyen de y_1 et de y_2, par rapport à la droite de régression ainsi déterminée, est comparable à $s^2_{y|x}/p$ (test de SNEDECOR à 1 et np—n degrés de liberté.

Comme l'estimation de β_0 n'est basée, cette fois, que sur deux résultats de mesures, la variance de cette estimation n'est plus $\frac{\sigma^2}{np}$ mais $\frac{\sigma^2}{2}$. Il s'ensuit qu'il faut remplacer, dans l'expression de $\varphi_1(x)$, le terme $\frac{1}{np}$ par $\frac{1}{2}$, ce qui donne :

$$\varphi_1(x) = \frac{1}{2} + \frac{(x - x_.)^2}{p \sum_{i=1}^{n}(x_i - x_.)^2} \qquad (109)$$

Les limites de confiance sont, dans ce cas :

$$\left.\begin{aligned} y'_{l,(1-\alpha)} &= y_1 - t_\alpha(np-n) \cdot s_{y|x}\sqrt{\frac{3}{2} + \frac{(x - x_.)^2}{p \sum_{i=1}^{n}(x_i - x_.)^2}} \\ y''_{l,(1-\alpha)} &= y_1 + t_\alpha(np-n) \cdot s_{y|x}\sqrt{\frac{3}{2} + \frac{(x - x_.)^2}{p \sum_{i=1}^{n}(x_i - x_.)^2}} \end{aligned}\right\} \qquad (110)$$

2 — Lorsque la régression est supposée, *a priori*, linéaire, on peut estimer la courbe d'étalonnage et les limites de confiance en procédant comme suit[(6)] :

a) estimer, pour chacune des p gammes d'étalonnage, la droite de régression :

$$y_{1k} = b_{0k} + b_{1k}(x - x_.) \qquad k = 1, 2, \ldots, p \qquad (111)$$

avec

$$b_{0k} = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_{ik}}{n} = y_{.k} \qquad (112)$$

$$b_{1k} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{ik} - y_{.k})(x_i - x_.)}{\sum_{i=1}^{n} (x_i - x_.)^2} \qquad (113)$$

Il est aisé de montrer, par un raisonnement analogue à celui du § V, C, que :

$$\sigma_{B_{0k}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \qquad (114)$$

$$\sigma_{B_{1k}} = \frac{\sigma}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - x_.)^2}} \qquad (115)$$

De plus, on a, en se référant à (92) et (112) :

$$s_{1k}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_{ik}^2 - n\, y_{.k}^2 - b_{1k}^2 \sum_{i=1}^{n} (x_i - x_.)^2}{n - 2} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{ik} - y_{.k})^2 - b_{1k}^2 \sum_{i=1}^{n} (x_i - x_.)^2}{n - 2} \qquad (116)$$

b) vérifier, par le test de COCHRAN, par exemple, que les p variances, s_{11}^2, s_{12}^2, ..., s_{1p}^2, appartiennent à la même population et, dans l'affirmative, prendre comme estimation de σ^2 :

$$s_{1.}^2 = \frac{\sum_{k=1}^{p} s_{1k}^2}{p} \qquad p(n - 2) \text{ degrés de liberté} \qquad (117)$$

c) vérifier que les p estimations b_{11}, b_{12}, ..., b_{1p} appartiennent également à une même population (vérification de l'existence d'une pente commune). Pour cela :

1°) former deux estimations absolument correctes de la variance de B_1, l'une en partant des valeurs obtenues de b_{1k} :

$$s'^2_{B_1} = \frac{\sum_{k=1}^{p} (b_{1k} - b_{1.})^2}{p - 1} \qquad p - 1 \text{ degrés de liberté} \qquad (118)$$

l'autre en partant de la relation (115) et en y remplaçant σ^2 par son estimation $s_{1.}^2$:

$$s''^2_{B_1} = \frac{s_{1.}^2}{\sum_{i=1}^{n} (x_i - x_.)^2} \qquad p(n - 2) \text{ degrés de liberté} \qquad (119)$$

2°) vérifier si le rapport $\frac{s'^2_{B_1}}{s''^2_{B_1}}$ ($S'^2_{B_1}$ et $S''^2_{B_1}$ sont deux variables aléatoires indépendantes,

distribuées comme χ^2 avec respectivement $p-1$ et $p(n-2)$ degrés de liberté) satisfait à l'inégalité :

$$\frac{s'^2_{B_1}}{s''^2_{B_1}} < f_\alpha[p-1\ ,\ p(n-2)] \qquad \text{(test unilatéral de SNEDECOR)} \tag{120}$$

Lorsque les p estimations b_{1k} peuvent être considérées comme appartenant à une même population, une meilleure estimation de la courbe de régression est donnée par :

$$y_{1.} = \frac{\sum_{k=1}^{p} y_{.k}}{p} = b_{0.} + b_{1.}(x - x_.) = y_{..} + b_{1.}(x - x_.) \tag{121}$$

avec

$$\left.\begin{aligned} b_{0.} &= \frac{\sum_{k=1}^{p} b_{0k}}{p} \\ b_{1.} &= \frac{\sum_{k=1}^{p} b_{1k}}{p} \end{aligned}\right\} \tag{122}$$

Il est à noter que :

$$\sigma_{y_{..}} = \sigma_{B_{0.}} = \frac{\sqrt{\sum_{k=1}^{p} \sigma^2_{B_{0k}}}}{p} = \frac{\sigma/\sqrt{p}}{\sqrt{n}} \tag{123}$$

et

$$\sigma_{B_{1.}} = \frac{\sqrt{\sum_{k=1}^{p} \sigma^2_{B_{1k}}}}{p} = \frac{\sigma/\sqrt{p}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - x_.)^2}} \tag{124}$$

[à rapprocher de (98)]

d) déterminer les limites de confiance, en partant du rapport :

$$\frac{Y(x) - Y_{1.}(x)}{\sqrt{S^2_{1.}[1 + \varphi_1(x)]}} \tag{125}$$

Ces limites sont :

$$\left.\begin{aligned} y'_{1.(1-\alpha)} &= y_{1.} - t_\alpha[p(n-2)]\ .\ s_{1.} \sqrt{\frac{3}{2} + \frac{(x - x_.)^2}{p \sum_{i=1}^{n} (x_i - x_.)^2}} \\ y''_{1.(1-\alpha)} &= y_{1.} + t_\alpha[p(n-2)]\ .\ s_{1.} \sqrt{\frac{3}{2} + \frac{(x - x_.)^2}{p \sum_{i=1}^{n} (x_i - x_.)^2}} \end{aligned}\right\} \tag{126}$$

BIBLIOGRAPHIE

Traités généraux.

[1] C.E. Weatherburn — *A first Course in Mathematical Statistics* — University Press — Cambridge (1947).

[2] Eisenhart, Hastay and Willis — *Selected Techniques of Statistical Analysis* — Mc Graw-Hill — New-York (1947).

[3] P. Gillis — a) *Eléments du calcul des probabilités et de statistique mathématique* — Cours professé à l'Université Libre de Bruxelles.

b) *Statistique industrielle* (Certificat complémentaire).

[4] R. Cavé — *Le contrôle statistique des fabrications* — Eyrolles — Paris (1953).

[5] W. Volk — *Applied Statistics for Engineers* — Mc Graw-Hill — New-York (1958).

Publication.

[6] J. Ulmo — *Etude de la précision de méthodes d'analyse spectrophotométriques* — Revue de Statistique Appliquée, VIII, 3, (1960), pp. 53-73.



J. CALMETTES
Chef du Laboratoire de l'usine de Rehon Société des Forges de la Providence

Spectranalyse photométrique en sidérurgie

SOMMAIRE

Après un exposé succinct du principe et des méthodes de la spectranalyse, suivi d'une description sommaire des équipements commercialisés, l'auteur définit les impératifs d'une exploitation correcte de cette technique analytique en sidérurgie et le développement des équipements qu'elle suggère.

La seconde partie de cette note est consacrée à l'étude statistique de l'étalonnage d'un équipement spectranalytique.

C.D.U. : 543.423.084 : 53.089

I. EXPLOITATION DE LA SPECTRANALYSE PHOTOMETRIQUE PAR INTEGRATION

I. 1. *Principe et méthodes de la spectranalyse photométrique par intégration.*

I.1.1. - **Généralités.**

Si l'on fait éclater une série d'étincelles (étincelage), de haute ou basse tension, oscillantes ou amorties et de fréquence définie, entre un échantillon et une contre-électrode (constituée par un élément non dosé : C, Ag, Fe, ...) et que l'on décompose, au moyen d'un système optique, prisme ou réseau, la lumière émise en ses éléments monochromatiques, chacun d'eux est spécifique des éléments qui constituent les électrodes et son intensité i est d'autant plus grande que la concentration x de l'élément correspondant dans l'échantillon est elle-même plus grande.

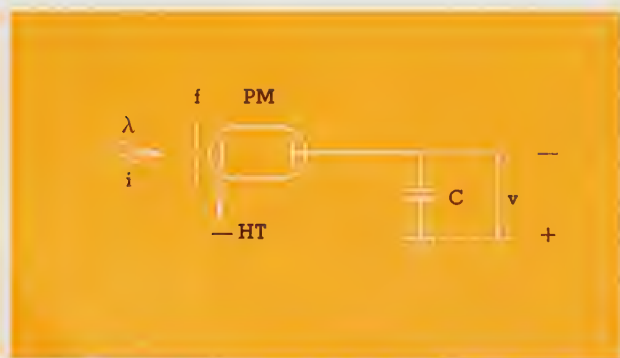
L'expérience montre que, pour des échantillons de même état métallurgique et de même nuance, il existe, pour chaque type d'étincelle, une relation univoque entre i et x :

$$\varphi(i, x) = 0 \qquad (1)$$

Connaissant cette relation, on peut déduire de la mesure de i la valeur correspondante de x (analyse quantitative).

Généralement, la mesure de l'intensité i s'effectue après l'étincelage, cette intensité étant mémorisée sous forme d'une tension électrique aux bornes d'un condensateur à haut isolement.

Le dispositif utilisé est représenté schématiquement à la figure 1. Un condensateur C est chargé par le courant d'un tube photomultiplicateur dont la photocathode reçoit le faisceau monochromatique de mesure.



Circuit d'intégration

Fig. 1

I.1.2. - **Dosages « à temps constant ».**

Supposons d'abord que l'intensité i soit rigoureusement constante durant le temps utile t d'étincelage ; la tension v aux bornes du condensateur C vaut alors :

$$v = K\,i\,t$$

K étant un coefficient de proportionnalité.

Soit y l'indication de l'instrument mesurant la tension v et supposons que le réglage du circuit de mesure (voir plus loin) soit tel que l'on ait :

$$y = K'\,v$$

ce qui donne :

$$y = K''\,i\,t$$

d'où

$$i = \frac{y}{K''\,t}$$

Après substitution dans (1), on trouve :

$$\varphi\left(\frac{y}{K''\,t}, x\right) = 0$$

A t constant, cette équation relie d'une manière univoque y et x. C'est la méthode dite *« à temps constant »*.

En pratique, cependant, par suite de la fluctuation des caractéristiques de l'étincelle autour de leurs valeurs moyennes, l'intensité réelle i' du faisceau fluctue autour de sa valeur théorique i.

Posons :

$$i' = i \cdot \eta(t)$$

$\eta(t)$ étant le facteur qui tient compte de cette fluctuation.

La valeur réelle de la tension aux bornes du condensateur est dès lors :

$$v = K \int_0^t i'\,dt = K\,i \int_0^t \eta(t)\,dt$$

ce qui donne :

$$y = K''\,i \int_0^t \eta(t)\,dt$$

et

$$\varphi\left(\frac{y}{K''\int_0^t \eta(t)\,dt}, x\right) = 0$$

On voit ainsi qu'à t constant, la relation entre y et x dépend d'un facteur aléatoire $\int_0^t \eta(t)\,dt$.

Cet inconvénient ne se présente pas dans la méthode « à charge constante » dont il sera question ci-après.

I.1.3. - **Principe de Gerlach.**

Les faisceaux monochromatiques sont d'émission atomique ou ionique et, dans ce dernier cas, se différencient encore avec le degré d'ionisation de l'ion « émetteur ». Chaque faisceau monochromatique (*) est caractérisé par trois symboles successifs :

— le symbole chimique de l'élément dont il est spécifique ;
— un chiffre romain correspondant conventionnellement à la nature de son « émetteur » (I, pour l'atome - II, pour l'ion de 1e ionisation - ...) ;
— la longueur d'onde, exprimée en Å, qui le définit optiquement.
Par exemple : Fe III 2296 est un faisceau monochromatique émis par un ion de fer, de 2e ionisation, et ayant une longueur d'onde de 2296 Å.

D'après Gerlach, le rapport des intensités de deux faisceaux monochromatiques, émis simultanément par des « émetteurs » de même nature, est indépendant de la fluctuation des caractéristiques de l'étincelle autour de leurs valeurs moyennes.

On voit immédiatement l'avantage, sur la méthode à temps constant, de la méthode « *à charge constante* » qui élimine l'influence des variations de l'étincelle, au cours d'un même étincelage ou d'un étincelage à l'autre, sur la précision de la mesure pour tout faisceau de dosage de même nature que le faisceau de référence et, corollairement, sur les dosages eux-mêmes.

La suite de cet exposé ne traite que de la méthode à charge constante.

I.1.4 - **Dosages « à charge constante ».**

Dans cette méthode, la durée t d'étincelage est déterminée par la condition :

$$y_r = K''' i_r \int_0^t \eta(t)\,dt$$

i_r étant l'intensité (théorique) du faisceau monochromatique d'un élément de base (faisceau de référence) et y_r l'indication, choisie d'avance, de l'instrument de mesure.

Après ce temps t, l'indication y correspondant à un élément à doser vaudrait, compte tenu du principe de Gerlach :

$$y = K'' i \int_0^t \eta(t)\,dt$$

On tire des deux dernières relations :

$$i = \frac{yK'''}{K'' i_r}$$

D'où :

$$\varphi\left(\frac{yK'''}{K'' i_r}, x\right) = 0$$

ce qui montre que, pour un intervalle des concentrations de l'élément de base, dans lequel i_r est pratiquement constant, toutes choses égales par ailleurs, y et x sont liés d'une manière univoque.

On peut baser sur ce principe le dosage des éléments d'un échantillon dont l'élément de base a une concentration supérieure à 60 %.

I.1.5 - **Etalonnage.**

On appelle « étalonnage » (*) la définition expérimentale des paramètres de la relation :

$$\varphi(y, x) = 0$$

A ces fins, on effectue, pour chaque élément, sur chacun des n échantillons E_i d'un groupe d'aciers :

— m dosages *chimiques* donnant nm valeurs x_{ij} et leurs n moyennes $x_{i.}$ que l'on accepte abusivement pour « *valeurs vraies* ».

— p séries de q mesures *spectrales* consécutives donnant npq valeurs $y_{ikk'}$, leurs np moyennes $y_{ik.}$ et leurs n moyennes $y_{i..}$.

On obtient ainsi n points $(y_{i..}, x_{i.})$. Le procédé le plus simple pour trouver la relation :

$$\varphi(y, x) = 0$$

consiste à la déterminer graphiquement en traçant une courbe γ, dite « *courbe d'étalonnage* » s'approchant au mieux de ces points.

Un procédé plus élaboré fait appel à la méthode des moindres carrés (*).

(*) ou raie, par confusion avec l'image qu'en donne un système optique dispersif, focalisant sur un film sensible.

(*) Voir à ce sujet, dans ce numéro :
J. Vorobeitchik — Estimation statistique des courbes d'étalonnage.

I.1.6 - Familles spectranalytiques.

Théoriquement, si l'on considère $y_{i..}$ comme une valeur particulière de la variable aléatoire $Y_{i..}$, la distance d'un point $(y_{i..}, x_{i.})$ à la courbe γ devrait avoir une moyenne nulle si le groupe d'échantillons a été choisi tel que la concentration en fer (élément de base) de chacun d'eux laisse i_r constant, toutes choses égales par ailleurs.

En fait, il n'en est pas toujours ainsi et, pour certains échantillons d'aciers, la différence $|y_{i..} - {}_iy_\gamma|$, ${}_iy_\gamma$ étant la transformée de $x_{i.}$ par γ, peut avoir une moyenne telle que l'erreur systématique dont elle affecterait le dosage ne puisse être négligée.

En conséquence, on appelle « *famille spectranalytique* » l'ensemble de tous les échantillons d'aciers, de même état métallurgique et de même nuance que ceux pris comme étalons, pour lesquels la différence $|y_{i..} - {}_iy_\gamma|$ a, pour une même courbe γ, une moyenne nulle ou négligeable.

Lorsqu'on relève les courbes γ d'un groupe d'aciers, le nombre de familles spectranalytiques distinctes que l'on obtient dépend de la nature de la régulation de l'étincelle.

L'expérience montre qu'en bien des cas, en réglant « l'intensité » de l'étincelle (plus exactement l'énergie dissipée dans l'étincelle), on réduit au minimum le nombre de familles spectranalytiques.

Dans ces conditions, le laboratoire de la SFAC (*) dose, avec une étincelle dans l'air, tous les éléments communs des aciers de construction quel que soit leur état métallurgique (moulé, forgé ou laminé — brut ou traité) si leur teneur en fer est supérieure ou égale à 92 % avec :

C % $\leqslant$ 1,5 — Si % $\leqslant$ 0,7 — Mn % $\leqslant$ 1,5

S % $\leqslant$ 0,02 — P % $\leqslant$ 0,05 — Sn % $\leqslant$ 0,1 — Cu % $\leqslant$ 1,0

Al % $\leqslant$ 0,10 — Ti % $\leqslant$ 0,4

Ni % $\leqslant$ 6,0 — Cr % $\leqslant$ 4,0 — Mo % $\leqslant$ 1,0 — V % $\leqslant$ 0,4 — W % $\leqslant$ 2,0

Par contre, avec les aciers alliés pour outils, les aciers inoxydables et les aciers réfractaires, on note, du moins pour une étincelle dans l'air, des effets de tiers éléments entre éléments *oxydables* de sorte que, si l'on excepte les dosages de nickel et de cuivre, il y a autant de familles spectranalytiques qu'il y a de groupes de nuances se différenciant par les éléments secondaires d'alliage (Mo, Ti, Al, ...).

La condition : i_r = Cte, pour l'étendue des concentrations de l'élément de base de l'ensemble des échantillons qui relèvent d'une même fonction φ (ou d'une même courbe γ) est, a priori, déterminante dans la définition des familles spectranalytiques.

En conséquence, le contrôle de l'élaboration d'un acier inoxydable 18-8 (Cr-Ni), sur entrée partielle en riblons (déchets de fabrications antérieures) semble a priori impossible par la méthode « à charge constante » étant donné la diversité de la teneur en fer des échantillons qui, de la fusion à l'ajoute finale des additions complémentaires en nickel et ferro-chrome, peut varier de 95 à 70 %. En fait, ce contrôle est possible, jusqu'à l'addition éventuelle de ferro-titane, avec une seule courbe d'étalonnage pour chaque élément, si celle-ci est établie non pour :

$$\varphi(y, x) = 0$$

mais pour :

$$\varphi(y, x/x_{Fe}) = 0$$

x_{Fe} étant la concentration en fer de l'échantillon.

I.1.7 - Forme des courbes.

D'après LOMAKLIN, on doit avoir, en première approximation :

$$i = c_1 x^{c_2}$$

c_1 et c_2 étant des constantes dépendant des caractéristiques de l'étincelle et du faisceau de dosage. Or, conformément aux paragraphes I.1.1 à I.1.4 et pour une origine quelconque de y (voir plus loin, recul de zéro), on a :

$$y = \delta + k\,i$$

de sorte que la relation entre y et x est du type :

$$\log(y - \delta) = \alpha + \beta \log x$$

ou

$$y = a + bx$$

suivant que c_2 est différent ou égal à l'unité.

Pour chaque type d'étincelle et chaque faisceau de dosage, il existe une concentration x_1 de l'élément correspondant qui divise l'étendue des concentrations en deux intervalles (x_0, x_1) et (x_1, x_2) pour lesquels c_2 est sensiblement égal à 1 et inférieur à 1, respectivement.

x_0 et x_2 sont les limites inférieure et supérieure des teneurs fixant la sensibilité de mesure, celle-ci devant être d'autant plus élevée que c_2 est plus faible.

(*) Société des Forges et Ateliers du Creusot.

On peut admettre que la concentration x_1 correspond à une densité de l'élément, dans la zone extérieure de l'étincelle, suffisante pour absorber, partiellement et sensiblement, la lumière qu'il émet par ailleurs, du moins sur certaines longueurs d'onde.

I. 2. *Equipement de spectranalyse photométrique.*

Un équipement spectranalytique (*) comprend nécessairement : un générateur d'étincelles, un analyseur optique, une console de mesure, que nous décrivons succinctement pour les justes besoins de notre exposé.

I.2.1 - **Générateur d'étincelles.**

En général, le générateur, électro-mécanique ou électronique, est capable de produire une étincelle HT (12.000, 15.000 ou 20.000 volts) et une étincelle BT (600 ou 1.000 volts).

Alors que l'étincelle HT est immuablement définie par les caractéristiques fixes du schéma adopté par le constructeur, l'étincelle BT (à caractère d'arc) peut être amortie ou oscillante, suivant les valeurs données aux caractéristiques variables du circuit d'étincelle (condensateur, self et résistance additionnelles). La décharge du condensateur dans l'« *entrode* » (intervalle entre électrodes) est commandée soit par un rupteur synchrone dont le calage des pointes est délicat, soit par un groupe thyratronique, soit encore par un éclateur fixe auxiliaire.

La « *stabilité* » de l'étincelle est assurée ou bien par une régulation de la tension du secteur d'alimentation, ou bien par une régulation de la tension de charge du condensateur ou par la régulation de l'intensité du circuit d'étincelle, associées ou non, à une régulation de la tension du secteur. En général, ces régulations n'acceptent pas de variations supérieures à $\pm$ 10 % pour les tensions instantanées ou moyennes du secteur.

I.2.2 - **Analyseur optique.**

L'analyseur est soit un jeu de prismes, soit un réseau, plan ou sphérique. Il décompose la lumière incidente de l'étincelle en ses éléments monochromatiques. Lorsque l'analyseur est un jeu de prismes, ceux-ci sont en quartz pour les longueurs d'onde comprises entre 7.000 et 2.100 Å, en fluorine (fluorure de lithium) pour les longueurs d'onde comprises entre 4.000 et 1.600 Å.

Le faisceau polychromatique incident est diaphragmé par une fente de 20 à 30 μ (fente d'entrée), les faisceaux monochromatiques (dosage ou référence) sont isolés par des fentes de 30 à 120 μ (fentes de sortie) placées sur les focales du système optique. Toutefois, ces fentes peuvent n'être pas suffisantes pour séparer deux faisceaux monochromatiques dont les longueurs d'onde sont trop voisines si, pour une fente d'entrée donnée, le pouvoir de résolution et la dispersion linéaire du système optique sont trop faibles. Les faisceaux monochromatiques doivent être choisis tels que, pour une fente d'entrée et un système optique donnés, toute interférence soit impossible.

La variation de température peut créer un déplacement du spectre sur la focale tel que la fente masque tout ou partie du faisceau qu'elle doit isoler. Le « *profilage* » est une opération par laquelle on centre, à nouveau, chaque fente sur l'axe du faisceau monochromatique correspondant. Cette opération s'effectue soit par déplacement de la fente d'entrée, soit par déplacement des fentes de sortie pour les réseaux, par déplacement des fentes de sortie pour les prismes (*).

Pour les longueurs d'onde inférieures à 2.000 Å, les chemins optiques doivent être parcourus dans une atmosphère dont la pression est d'autant plus réduite qu'ils sont plus longs, l'air, même sous faible épaisseur, absorbant ces longueurs d'ondes.

Comme l'argon les absorbe beaucoup moins que l'air, ce gaz est généralement employé comme atmosphère de chambre d'étincelage. La tension disruptive sous basse pression étant trop élevée ($\geqslant$ 25.000 volts), pour un générateur destiné au contrôle courant, l'argon est utilisé à la pression atmosphérique.

Une lentille sépare la chambre d'étincelage de l'enceinte de l'analyseur maintenue à basse pression (*). Toutefois, la distance de l'entrode à la lentille doit être assez courte ($\leqslant$ 15 cm) pour éviter une absorption partielle des petites longueurs d'onde pouvant élever le seuil inférieur des teneurs mesurables (x_0).

I.2.3 - **Console de mesure.**

Le schéma de principe des circuits de mesure est donné à la figure 2.

(*) Voir, par exemple :
H. De Belder et M. Lambion — Le spectrovide — Nouveau spectromètre d'émission sous vide — Revue M.B.L.E, III, 2, avril 1960, pp. 124-145.
Signalons que le n° C.D.U. de cet article doit être remplacé, conformément à la note P.E. 633, par 543.423.084 (au lieu de 544.68.002.56).

Schéma de principe des circuits de mesure

Fig. 2

Pour les conditions classiques d'étincelage, à quelques exceptions près, les faisceaux de dosage utilisables sont tous des faisceaux monochromatiques d'émission atomique ou de première ionisation, ce qui limite le nombre des faisceaux de référence à deux, soient les faisceaux λ_1 et λ_2 de la figure 2 (Fe I et Fe II).

Les phototubes étant soumis en permanence à la haute tension, il est recommandable de relier à la masse l'anode des tubes qui n'interviennent pas dans la mesure (interrupteurs AM).

Supposons qu'il s'agisse de doser deux groupes d'éléments en utilisant les deux faisceaux de référence λ_1 etλ_2 et soient t_1 et t_2 les temps respectifs d'intégration (on s'arrange de manière à avoir un écart, entre t_1 et t_2, de l'ordre de 20 %).

Pour effectuer une mesure, on procède comme suit :

Après une courte période de préétincelage, on ferme les interrupteurs AC et on ouvre les interrupteurs AM des tubes recevant respectivement les faisceaux de référence, λ_1 et λ_2, et les faisceaux monochromatiques des éléments à doser, les commutateurs S_1, S_2 et S_3 étant placés dans la position 1 (nous supposons $t_1 < t_2$).

Lorsque sous l'effet de la charge du condensateur C_1, l'aiguille de l'appareil de mesure G atteint sa position extrême, l'interrupteur K_1 se ferme, ce qui entraîne :

— l'ouverture de tous les interrupteurs AC correspondant au faisceau de référence λ_1 et aux faisceaux à mesurer rapportés à cette référence,

— la fermeture des interrupteurs AM correspondant aux mêmes faisceaux,

— le passage des commutateurs S_1, S_2 et S_3 de la position 1 à la position 2.

L'étincelage se poursuit mais l'indication de l'appareil de mesure G est relative, cette fois, au faisceau de référence λ_2.

Lorsque l'aiguille de G atteint à nouveau sa position extrême, l'interrupteur K_1 se ferme, ce qui entraîne :

— l'ouverture de tous les interrupteurs AC correspondant au faisceau de référence λ_2 et aux faisceaux à mesurer rapportés à cette référence.

— la fermeture des interrupteurs AM correspondant aux mêmes faisceaux,

— l'arrêt de l'étincelage.

Il ne reste plus qu'à placer les commutateurs S_1, S_2 et S_3 dans les positions correspondant aux faisceaux à mesurer pour relever successivement les indications de l'instrument de mesure G.

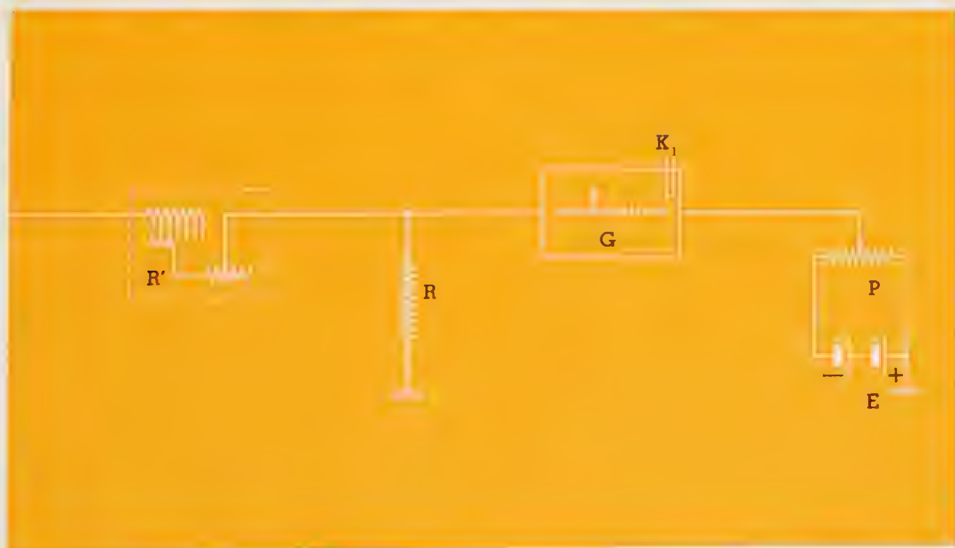
Toutes ces opérations peuvent être commandées soit manuellement soit automatiquement.

On appelle « *canal de mesure* » la chaîne qui va d'un condensateur C à l'appareil de mesure G.

Dans chaque canal se trouvent deux potentiomètres (fig. 3) :

— R' R destiné à régler la pente de la courbe γ,

— P permettant d'opérer le recul de zéro.

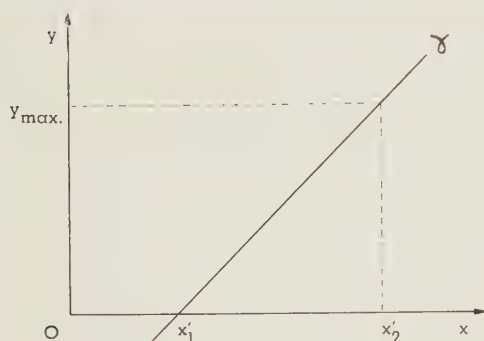


Réglage de la pente et du recul de zéro

Fig. 3.

Grâce à ces potentiomètres, il est possible de faire correspondre le zéro et la déviation maximum y_{max} de l'appareil de mesure respectivement à deux valeurs données x'_1 et x'_2 de la concentration de l'élément dosé.

On peut ainsi obtenir une sensibilité $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ désirée, dans l'intervalle x'_1, x'_2 considéré (fig. 4).



Courbe d'étalonnage

Fig. 4

Lorsque l'échelle des mesures est limitée et que l'étendue (x_0, x_2) est trop grande pour une sensibilité $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ compatible avec la précision des dosages vers x_0, on peut disposer de plusieurs canaux de mesures pour un même condensateur C.

Par l'intermédiaire des potentiomètres d'un canal de mesures, il est possible :

— de donner à l'équipement une sensibilité $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ compatible avec la précision du dosage d'un élément dans un intervalle de concentrations choisi. Cette opération s'appelle « *réglage* ».

— de corriger la dérive en amenant la courbe résultant de cette dérive sur la courbe γ. Cette opération s'appelle « *correction* ».

Le réglage et la correction sont deux opérations similaires qui s'effectuent à des moments différents, le premier avant l'étalonnage, définitivement, le second en cours d'exploitation après toute dérive constatée.

Cette précision nous invite à définir une troisième opération très importante et souvent négligée : la « *vérification* ». Elle consiste, en cours d'exploitation, suivant le temps disponible entre deux échantillons consécutifs, mais aussi fréquemment que possible, à comparer, pour un ou deux étalons, la moyenne et l'étendue de plusieurs mesures successives (2 ou 4) aux tolérances statistiquement définies. En principe, si l'étendue est hors tolérances, au niveau de 95 %, c'est-à-dire si la dispersion des résultats est anormalement grande, cela peut provenir d'un déplacement relatif de la fente de sortie par rapport à la position moyenne du faisceau monochromatique et un profilage s'impose ; si, seule, la moyenne est hors tolérances, au niveau de 95 %, on doit corriger (dérive).

Il existe deux types de réglage (ou de correction) suivant que les canaux sont, ou non, équipés du recul de zéro.

Pour les corrections, comme pour le réglage, on choisit un couple Z de deux étalons E_{1Z} et E_{2Z} dont les teneurs en l'élément correspondant sont aux extrémités de l'intervalle des concentrations probables (x_0, x_2) ou de l'intervalle utile du canal, fraction du précédent.

Pour le réglage, on attribue aux étalons E_{10} et E_{20} du couple 0 des mesures y_{10} et y_{20} (indications de l'instrument de mesure G) correspondant à une sensibilité du canal a priori compatible avec la précision recherchée dans les dosages.

Pour les corrections, comme pour les vérifications, on utilise des couples 1, 2, ..., Z, ... d'étalons secondaires correspondant à des valeurs y_{1Z} et y_{2Z} expérimentalement déterminées au cours de l'étalonnage ou après vérification, éventuellement correction, du canal sur E_{10} et E_{20}.

I.2.3.1 - *Réglage ou correction d'un canal à zéro électrique variable.*

Le canal n'étant pas réglé, on détermine les moyennes $\overline{y'_{10}}$ et $\overline{y'_{20}}$ de plusieurs mesures successives faites sur chaque échantillon du couple 0. On repère, à l'aide de deux potentiomètres auxiliaires, P_{M1} et P_{M2} (fig. 2), les tensions pour lesquelles on obtient des mesures égales à ces moyennes. On recherche ensuite et par alternance, en agissant sur les potentiomètres de pente et de recul de zéro du canal considéré, le réglage qui fait correspondre aux tensions mémorisées des mesures égales à y_{10} et y_{20} respectivement.

I.2.3.2 - *Réglage ou correction d'un canal à zéro fixe.*

Le zéro électrique coïncidant avec le zéro de l'échelle, on détermine la moyenne $\overline{y'_{20}}$ sur l'échantillon E_{20}, de plus grande teneur dans le couple 0.

On repère, à l'aide d'un des potentiomètres P_{M1} ou P_{M2}, la tension pour laquelle on obtient une mesure égale à cette moyenne. On cherche enfin, en agissant sur le potentiomètre de pente du canal considéré, le réglage qui fait correspondre à cette tension une mesure égale à y_{20}.

Il n'est pas indispensable mais souhaitable d'effectuer une vérification sur E_{10}.

I.2.3.3 - *Profilage.*

Pour effeccuer le profilage dans un canal donné, on place les commutateurs S_1, S_2 et S_3 dans la position correspondant à ce canal et on ferme la clef K_2 (fig. 2). La tension aux bornes de la résistance R_p est alors proportionnelle à l'intensité du faisceau monochromatique reçu par la photocathode.

L'opération de profilage consiste à amener, durant l'étincelage, la fente de sortie (ou la fente d'entrée) dans la position qui rend maximum la déviation de l'instrument de mesure G.

I.2.3.4 - *Appareil de mesure.*

L'appareil de mesure G utilisé est soit un « *potentiomètre enregistreur* » du type Speedomax de Leeds et Northrup, soit un « *convertisseur digital* ».

Le Speedomax a une échelle limitée, graduée de 0 à 100, et l'on doit, pour certains éléments, fractionner l'intervalle utile des concentrations probables (x_0, x_2) en autant d'intervalles partiels que le nécessite la sensibilité minimum compatible avec la précision des dosages correspondants.

Par contre, l'échelle de la conversion digitale n'est pas limitée, elle permet des mesures, avec trois chiffres significatifs, de 1 à 999, unité par unité, de 1000 à 9990, dizaine par dizaine.

L'unité de la conversion digitale correspond, toutes choses égales par ailleurs, au 1/10 de l'unité d'un Speedomax dont on ne peut, à la lecture, apprécier mieux que le 1/4. La conversion digitale permet, en outre, la frappe automatique des mesures par machine à écrire électrique associée.

Toutefois, lorsque les mesures dépassent 100, avec un intervalle (x_0, x_2) et une sensibilité minimum choisie pour une bonne précision des dosages vers x_0, il est possible, par un shuntage correct du Speedomax, de lire une fraction simple (1/2, 1/3, ...) des mesures supérieures à 100, ce qui permet de réduire le nombre de canaux utiles pour le dosage d'un élément dans l'intervalle de ses concentrations probables.

I. 3. *Impératifs de l'exploitation de la spectranalyse en sidérurgie.*

I.3.1 - **Principe de cette exploitation.**

Un échantillon étant prélevé en cours d'élaboration, celui-ci est acheminé vers le laboratoire où il est préparé, puis analysé. Les résultats de l'analyse sont alors transmis à ceux qui ont à les exploiter pour la conduite de cette élaboration.

Les résultats doivent être aussi exacts et précis que possible.

Le temps écoulé entre le prélèvement et la réception des résultats doit être réduit au strict minimum.

I.3.2 - **Exactitude et précision dans le cadre de l'exploitation.**

L'optique correctement réglée, les photocathodes correctement orientées par rapport à l'axe des faisceaux monochromatiques, certaines caractéristiques électriques et électroniques éprouvées, c'est l'étude statistique des étalonnages qui permet, sous certaines conditions, de définir l'exactitude et la précision de la spectranalyse dans le cadre même de son utilisation.

Néanmoins, pour maintenir, en exploitation, l'exactitude et la précision à ce niveau, il faut encore que les modes de prélèvement, de calmage, de moulage et de préparation de l'échantillon acceptent de larges tolérances, que la fréquence des profilages et des corrections soit faible, que celle des vérifications soit grande, qu'il n'y ait pas de fuites diélectriques aux bornes des condensateurs de mesure et que les équipements annexes, destinés à l'exploitation des résultats, ne soient pas négligés.

I.3.2.1 - *Réception de l'équipement.*

Outre les tests pour éprouver :

— le réglage de l'optique,

— la précision des mesures électriques et les dérives de la chaîne de mesure,

— la tenue de charge des condensateurs,

— la linéarité, la sensibilité des photomultiplicateurs pour les longueurs d'onde qu'ils reçoivent, ainsi que le « courant noir » de ces tubes,

— l'orientation correcte des photocathodes par rapport à l'axe des faisceaux monochromatiques,

— l'absence d'interférences gênantes dans le cadre du programme analytique défini à la commande,

— etc.,

il serait souhaitable que la réception d'un équipement spectranalytique soit basée sur une épreuve, sinon normalisée, du moins acceptée par les deux parties contractantes, en ce qui concerne par exemple :

— la qualité des échantillons soumis aux essais pour une définition statistique de la précision des mesures spectranalytiques. Il existe actuellement des « *standards* » (*) du NBS et du BCS particulièrement bien adaptés à la réception d'un équipement spectranalytique sinon à son étalonnage.

  Par ailleurs, ce test pourrait éventuellement être effectué sur une gamme d'échantillons fournis par le constructeur.

— la stabilité réelle de la température assurée par le groupe climatiseur choisi par le client. Une stabilité insuffisante de la température peut rendre la fréquence des profilages et des corrections supérieure à la valeur garantie.

— etc.

Ces exemples montrent que, lors de la réception et de la mise en exploitation d'un équipement, il est important de s'assurer que les résultats des tests de réception ne sont pas influencés par des facteurs étrangers à l'équipement proprement dit.

Ayant, prochainement, à réceptionner un équipement Spectrovide M.B.L.E, nous tenterons, avec les ingénieurs de cette firme, de définir les tests qui pourraient permettre à ce constructeur de préciser ses garanties éventuelles, à son client de les vérifier : nous rapporterons, dans ces colonnes, les conclusions de notre étude.

I.3.2.2 - *Etalonnage de l'équipement.*

L'étalonnage d'un équipement n'est pas la seule définition graphique d'une courbe γ sur quelques étalons relevant d'une élaboration et d'une préparation particulières, c'est aussi la définition :

— des familles spectranalytiques,

— des meilleures conditions analytiques, d'ordre optique (choix des raies, largeur des fentes,...) et d'ordre électrique (caractéristique du circuit d'étincelle),

— de limites de sensibilité,

— des canaux utiles,

— ...

— enfin, de l'exactitude et de la précision des dosages dans le cadre de l'exploitation.

Et, chaque épreuve doit porter sur le plus grand nombre d'étalons possible, prélevés et préparés comme ceux du contrôle courant afin de déceler les anomalies, pour des causes imprévues ou imprévisibles.

Cela est particulièrement vrai lorsqu'il s'agit de l'étincelage sous argon et de l'analyse des aciers effervescents, en raison du peu d'expérience acquise dans ces domaines... bien que l'on puisse se demander, *du point de vue spectranalytique*, la différence qui peut exister entre des aciers effervescents et des aciers extra-doux et doux calmés, *pour un contrôle d'élaboration ou une réception de coulée*.

Les standards du NBS et du BCS ne peuvent pas servir à l'étalonnage d'un équipement car leur nombre est trop limité, pour les étendues de concentrations qu'ils couvrent, le nombre de nuances qu'ils représentent, trop faible, et leur état métallurgique trop particulier. Prétendre cela, c'est ne pas ignorer que de nombreux laboratoires ne sont pas ou ne seront pas équipés d'un générateur et d'une console de mesure leur permettant de considérer ces standards comme appartenant à l'unique famille spectranalytique définie par la seule condition Fe % $\geqslant$ 92, c'est aussi ne pas ignorer que sur certains équipements on obtient deux courbes de dosage pour certains de leurs éléments communs, l'une correspondant aux standards du NBS et l'autre à ceux du BCS.

On peut imaginer de nombreuses causes, certaines ridicules : les formes et dimensions sont différentes, peut-être les uns ont-ils une face d'étincelage « sens long » et les autres « sens travers »... peut-être les teneurs garanties des uns sont-elles systématiquement décalées par rapport à celles des autres... Quoi qu'il en soit, aucune supposition, sauf la dernière, ne simplifiera les problèmes du spectranalyste, au contraire.

De toute façon, il est indispensable que tout spectranalyste acquière l'expérience de l'étalonnage sur les échantillons du contrôle courant dont il assumera les responsabilités par la suite.

Nous exposerons, dans le chapitre II de la présente note, un plan pour une étude graphique statistique de l'étalonnage.

Dans un article ultérieur, nous nous proposons de rapporter les résultats de l'application de ce plan, défini a priori, à l'étalonnage d'un équipement M.B.L.E.

(*) « Standards » n°s 461 à 468 du NBS et 5531 à 5535 du BCS.

I.3.2.3 - *De l'échantillonnage.*

Il est indispensable que la spectranalyse se satisfasse d'un échantillon dont le prélèvement, le calmage, le moulage et la préparation ne soient pas conditionnés par des impératifs tels que l'incertitude de les savoir respectés aisément puisse amener le spectranalyste à craindre des erreurs fortuites, à justifier les erreurs de toute nature par cette seule éventualité.

Nous estimons que la technique mise au point par le Laboratoire des Aciéries Electriques d'UGINE, maintenant connue de tous, est remarquablement simple et particulièrement bien adaptée à tous les prélèvements d'acier liquide en cours d'élaboration ou sous la poche de coulée. Une *addition* d'aluminium supérieure à 0,15 % peut faire que l'aluminium résiduel, alors de concentration trop élevée, fausse, par effet de tiers éléments, certains dosages avec une étincelle dans l'air. Toutefois, nous avons pu constater, sur les équipements de divers constructeurs, que l'effet de tiers éléments n'apparaissait pas avec des teneurs en aluminium résiduelles de l'intervalle (0.1 - 0.4 %) pour une étincelle sous argon. Enfin, nous avons constaté qu'on obtenait des échantillons aussi sains avec une addition de 0.1 % d'Al qu'avec une addition de 0.2 % pour des prélèvements à la fin du soufflage d'un convertisseur et sous la poche de coulée d'acier effervescent. Il ne semble pas qu'il y ait encore un problème d'échantillonnage pour les aciers.

I.3.2.4 - *Mesures, dérives et climatisation.*

L'exactitude et la précision sont tributaires des fuites aux bornes des condensateurs de mesure, de la fréquence des profilages, de celle des corrections...

Pour des condensateurs correctement choisis, ces fuites sont pratiquement nulles pour une humidité de l'air ambiant n'excédant pas 60 %.

La fréquence des profilages est d'autant plus faible que l'optique a été bien réglée et que la température, dans la zone de l'optique, est plus stable.

La fréquence des corrections est plus faible pour les canaux à zéro électrique fixe (la correction de dérive du zéro étant commune à tous les canaux et très rapidement exécutée) que pour les canaux à zéro électrique variable. Pour un même type de canaux, elle est d'autant plus faible que la température, dans la zone des phototubes, et la tension d'alimentation de ces derniers sont plus stables, que l'encrassage de la lentille est moindre (en spectranalyse sous vide).

La régularité du taux d'humidité et surtout de la température ambiante est très importante pour une bonne exploitation de la spectranalyse. Le choix du groupe climatiseur est aussi important que celui de l'équipement spectrométrique.

On a toujours avantage à exiger des tolérances très étroites, pour la température notamment ($\pm$ 0.25° C), à définir correctement l'emplacement du thermostat, à éviter l'échauffement local du spectromètre par ensoleillement à travers des baies mal orientées.

Toute dérive non corrigée, parce que non détectée, est une cause d'inexactitude. De ce fait, les vérifications doivent être aussi fréquentes que possible. Le déplacement d'un faisceau monochromatique, notamment, peut être détecté par l'écart entre deux mesures consécutives sur l'échantillon analysé. Tout écart, hors des tolérances statistiquement définies, relève de cette cause ou de l'hétérogénéité de l'échantillon. Un essai sur étalon permet de décider de la cause réelle.

I.3.2.5 - *Equipements annexes.*

L'usage d'un potentiomètre enregistreur shuntable, mieux encore d'une conversion digitale, permet d'utiliser un même canal sur une étendue de concentrations plus grande avec une sensibilité satisfaisante. Il minimise ainsi le nombre de canaux nécessaires sans nuire à l'exactitude et à la précision des dosages.

Sans que celles-ci soient directement en cause, la rapidité de l'exécution peut engendrer des erreurs par inattention à la lecture des mesures, par transformation de y en x si le nombre de familles spectranalytiques est grand, par prononciation ou audition défectueuses si les résultats sont transmis téléphoniquement. C'est pourquoi, il est important de doubler les mesures, même lorsqu'on utilise la conversion digitale liée à une machine à écrire out-put, d'utiliser un téléimprimeur ou un téléscripteur pour la transmission des résultats et qu'il serait intéressant d'avoir une transformation de y en x par calculatrice liée :

— à l'entrée, au système de mesure,

— à la sortie, au téléimprimeur.

1.3.3 - **Rapidité d'exécution entre le prélèvement de l'échantillon et la réception des résultats.**

Cette rapidité est accrue lorsque :

— les modes de calmage, de prélèvement et de préparation de l'échantillon sont simples et admettent de larges tolérances, le refroidissement de l'échantillon n'étant pas conditionné,

— l'échantillon est transporté par pneumatique, d'autant plus rapide que la distance à par-

courir est plus grande, en évitant l'usage d'« aiguilles », systèmes particulièrement fragiles,

— l'équipement n'est pas immobilisé par de fréquents profilages et réglages,

— on utilise une machine électrique out-put associée à la conversion digitale, de préférence à la lecture sur Speedomax ou sur convertisseur. La lecture classique sur Speedomax est lente, la lecture sur bande imprimée également, mais libère l'équipement très vite, de sorte que la détermination de x sur une seule mesure permet d'obtenir, dans le temps de la lecture sur bande et de la transformation de y en x, une seconde mesure confirmant ou infirmant la première, juste avant transmission de x.

— le nombre de familles spectranalytiques est réduit au minimum,

— on utilise une calculatrice pour la transformation de y en x,

— on utilise, pour la transmission des résultats, un téléimprimeur avec perforateur de bandes (ou de cartes), de préférence à un téléscripteur, pour toutes élaborations statistiquement contrôlées.

II. PLAN POUR UNE ETUDE STATISTIQUE DE L'ETALONNAGE D'UN EQUIPEMENT SPECTRANALYTIQUE

II. 1. *Familles élémentaires* f_{uv} - *Familles spectranalytiques* F_{st}

On appellera « *famille élémentaire* », f_{uv} , l'ensemble des échantillons d'aciers ayant un ou plusieurs caractères communs choisis a priori.

Pour les seuls aciers de construction, on peut imaginer un très grand nombre de familles élémentaires. Le nombre le plus restreint correspond au tableau ci-dessous :

Aciers \ Echantillon		moulé	laminé étiré	forgé
Aciers au Carbone	Effervescents	f_{11}	f_{12}	f_{13}
	Semi-calmés	f_{21}	f_{22}	f_{23}
	Calmés	f_{31}	f_{32}	f_{33}
Aciers faiblement alliés		f_{41}	f_{42}	f_{43}

On peut encore différencier les aciers au carbone, calmés

— par l'élément de calmage (Al, Ti, Zr, ...),

— par plusieurs intervalles consécutifs de teneurs en carbone,

— etc.

On peut aussi différencier les aciers faiblement alliés par le ou les éléments d'alliage (Ni, Cr, Mo ,...).

Une « *famille spectranalytique* F_{st} » est la réunion du plus grand nombre possible de familles élémentaires pour lesquelles les courbes d'étalonnage γ , correspondant aux dosages de leurs éléments communs, ne sont pas significativement différentes, avec un risque d'erreur au plus égal à 1 %.

Par exemple, pour les aciers de construction, la famille idéale serait celle, F, réunissant toutes les nuances, quel que soit l'état de l'échantillon, et

qui, de ce fait, pourrait se définir par la seule condition : Fe % $\geqslant$ 92.

Pour déterminer les familles spectranalytiques d'un groupe d'aciers, il faut procéder aux opérations d'étalonnage.

Comme nous l'avons dit en I.1.5, celles-ci consistent à effectuer pour chaque élément, sur chacun des n échantillons E_i du groupe d'aciers considéré, m dosages chimiques et p séries de q mesures spectrales consécutives.

II. 2. *Dosages chimiques.*

Les dosages chimiques sont effectués sur n ($\geqslant$ 30) échantillons E_i d'une famille élémentaire f_{uv}, les n échantillons couvrant toute l'étendue des concentrations probables x de l'élément e_x à doser, dans toutes les nuances de cette famille.

Sur chaque échantillon E_i, on pratique m dosages ; on obtient ainsi n m valeurs x_{ij} de x

$$\begin{cases} i = 1, 2, \dots, n \\ j = 1, 2, \dots, m \end{cases}$$

Pour chacun des échantillons E_i, on définit la moyenne $x_{i.}$ par la relation :

$$x_{i.} = \frac{\sum_{j=1}^{m} x_{ij}}{m}$$

On définit également la moyenne $x_{..}$:

$$x_{..} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{i.}}{n}$$

La dernière relation, qui donne une *« teneur moyenne »* pour l'ensemble des n échantillons E_i considérés n'a évidemment aucun sens physique mais elle joue, comme nous le verrons plus loin, un rôle important dans la détermination statistique de la courbe d'étalonnage.

L'ensemble $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im}$ constitue un échantillon particulier (m éléments) de la variable aléatoire X_i(*). On sait qu'une estimation absolument correcte de la variance σ_i^2 de X_i est donnée par

$$s_{x_i}^2 = \frac{\sum_{j=1}^{m} (x_{ij} - x_{i.})^2}{m-1} = \frac{\sum_{j=1}^{m} x_{ij}^2 - m x_{i.}^2}{m-1}$$

L'estimation de la variance $\frac{\sigma_i^2}{m}$ de $X_{i.}$ vaut, par conséquent :

$$s_{x_{i.}}^2 = \frac{s_{x_i}^2}{m} = \frac{1}{m} \frac{\sum_{j=1}^{m} x_{ij}^2 - m x_{i.}^2}{m-1}$$

L'estimateur $S_{x_{i.}}^2$ qui lui correspond est distribué suivant la loi :

$$S_{x_{i.}}^2 = \frac{\sigma_i^2}{m} \frac{\chi_{m-1}^2}{m-1}$$

Chaque échantillon E_i fournit ainsi une estimation de la variance $\frac{\sigma_i^2}{m}$.

Lorsqu'on peut considérer que les n variables aléatoires $X_{i.}$ ont la même variance $\frac{\sigma^2}{m}$, une meilleure estimation de celle-ci est donnée par :

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} s_{x_{i.}}^2}{n}$$

à laquelle correspond l'estimateur :

$$S_x^2 = \frac{\sigma^2}{nm} \sum_{i=1}^{n} \frac{\chi_{m-1}^2}{m-1} = \frac{\sigma^2}{m} \frac{\chi_{nm-n}^2}{nm-n}$$

On vérifie ensuite, par le test de SNEDECOR par exemple, l'hypothèse de la variance commune $\frac{\sigma^2}{m}$ de tous les X_i et on élimine le cas échéant (*) les échantillons pour lesquels, au niveau de probabilité 0,95, on trouve :

$$s_{x_{i.}}^2 > F_{0.05}(m-1, nm-n)\, s_x^2$$

(*) Nous désignerons par des lettres majuscules les variables aléatoires et par des minuscules les valeurs particulières de ces variables.

Pour l'établissement des relations de statistique mathématique utilisées dans la suite de cet exposé, voir par exemple dans ce numéro :

J. VOROBEITCHIK — Estimation statistique des courbes d'étalonnage.

(*) Cette élimination éventuelle, pour laquelle on peut également utiliser le test de COCHRAN, ne peut être qu'exceptionnelle, sinon l'échantillonnage ou la méthode de dosage et son exploitation seraient à étudier.

Pour $m = 4$, cette inégalité devient :

$$s^2_{x_{i.}} > F_{0.05}(3, 3n)\, s^2_x$$

Pour l'ensemble des échantillons conservés, pris comme étalons, on calculera la valeur définitive de l'estimation de la variance intraclasse s^2_x qui le caractérisera.

Les valeurs $x_{i.}$ seront, pour $m = 4$, *abusivement* acceptées pour *valeurs vraies*, $x_i = E[X_{i.}]$, bien que, dans 32 % des cas (distribution normale), on aura :

$$|x_{i.} - x_i| > s_x$$

En ce qui concerne la variable aléatoire $X_{..}$, sa moyenne $x_.$ vaut :

$$x_. = E[X_{..}] = E\left[\frac{\sum_{i=1}^{n} X_{i.}}{n}\right] = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

et sa variance est égale à $\frac{\sigma^2}{n\,m}$, estimée par :

$$s^2_{x_{..}} = \frac{s^2_x}{n}$$

On voit ainsi que pour une valeur donnée de σ :

1°) l'estimation $x_{..}$ de $x_.$ est d'autant plus précise que le produit $n\,m$ est plus grand. Cette précision est indépendante du rapport $\frac{m}{n}$. Cependant, pour déterminer, à l'aide de ces étalons, la courbe d'étalonnage, il est préférable, surtout lorsqu'il s'agit de dégrossir le problème, d'avoir n grand et m petit (avec toutefois $m \geqslant 4$).

2°) si l'on donne également la valeur de m, ce qui fixe la moyenne $\frac{\sigma^2}{m}$ de s^2_x, l'estimation $x_{..}$ de $x_.$ est d'autant plus précise que n est plus grand. Ainsi, par exemple, pour $n = 36$, l'écart $3\,s_{x_{..}}$, que la différence $|x_{..} - x_.|$ ne dépasse que 2 fois sur 1.000, ne vaut cependant que :

$$3\,s_{x_{..}} = \frac{3}{\sqrt{36}}\, s_x = \frac{s_x}{2}$$

II. 3. *Etalonnage* (*).

II.3.1 - Généralités.

Pour des conditions spectranalytiques données, $C_{e,f}$, correspondant aux caractéristiques de l'étincelle (e) et au couple de faisceaux monochromatiques (f), il existe, généralement, pour un élément e_x, une fonction :

$$\varphi_{e,f,x/uv}(y, x) = 0 \qquad (2)$$

liant, d'une façon univoque, la mesure spectranalytique y à la concentration x de e_x dans f_{uv}.

Les générateurs modernes sont capables de produire une étincelle HT (15 ou 20.000 volts) et une étincelle BT (600 ou 1.000 volts) oscillante ou amortie ; les caractéristiques variables de son circuit (condensateur, self et résistance) permettent de multiples combinaisons. On dispose ainsi, au minimum, de 5 combinaisons possibles :

1 — étincelle HT
2 — » BT, C 40 pF, amortie
3 — » BT, C 20 pF, »
4 — » BT, C 10 pF, oscillante
5 — » BT, C 2 pF, »

Le générateur Major M.B.L.E offre, en outre, le choix entre :

- une régulation de la tension d'alimentation,
- une régulation de la tension de charge,
- une régulation de l'intensité du circuit d'étincelle.

En conséquence, la valeur minimale de (e) peut être estimée à 15.

Conformément au principe de Gerlach, les faisceaux monochromatiques, correspondant à l'élément e_x et à l'élément de référence Fe, doivent être émis par des ions d'un même degré d'ionisation.

Comme nous l'avons dit dans le chapitre I, tous les faisceaux monochromatiques des éléments dosables dans un acier et généralement utilisés en spectranalyse sont des émissions d'atomes (I) ou d'ions de première ionisation (II).

Seule C III 2296 est une émission de 2e ionisation, elle peut être utilisée avec Fe III 2151,7, mais possède un seuil d'excitation élevé (16,9 eV) et impose l'usage d'une étincelle HT (12.000 volts minimum) pour une émission sensible à la concentration de C.

(*) Les réglages de canaux, envisagés au cours de cet exposé, sont tous des « réglages à zéro électrique fixe ».

Les faisceaux monochromatiques de référence les plus utilisés sont :

Fe I 3888	Fe II 2714
Fe I 2970	Fe 1713

Pour le dosage d'éléments à faibles concentrations, on utilise parfois, comme référence : le « faisceau réfléchi ». C'est :

— pour un réseau, le spectre d'ordre 0,

— pour un prisme, le faisceau réfléchi sur sa face d'entrée.

Pour les deux, il peut être encore un faisceau directement issu de l'entrode.

Pour chaque élément dosable dans un acier, on ne connaît généralement pas plus de 4 faisceaux monochromatiques utilisés en spectranalyse photométrique. Néanmoins, en associant chacun d'eux aux deux références de même ionisation et au faisceau réfléchi, f aura une valeur maximale de 12.

Il y aurait donc, théoriquement au minimum **180** conditions $C_{e,f}$ à étudier pour le dosage d'un seul élément e_x dans une seule famille f_{uv} avec un seul type d'échantillon ! Jamais un laboratoire sidérurgique ne s'est cru autorisé à entreprendre une semblable étude avant toute exploitation et c'est pourquoi, peut-être, la spectranalyse des aciers est si mal connue.

De l'expérience partielle acquise dans les laboratoires équipés, on peut avancer que l'étincelle « BT, C 40, air » est intéressante pour les très faibles concentrations de certains éléments, que l'étincelle « BT, C 2, air » convient pour les très hautes concentrations mais elle est rarement utilisée, que l'étincelle « BT, C 10, air » satisfait le dosage des éléments d'un acier quelconque pour des concentrations allant de 0,005 à 20 %, que l'étincelle « BT, 20, argon » permet le dosage des mêmes éléments de 0,005 à 6 %, et peut-être au-delà.

Le but de la spectranalyse étant d'assurer une analyse complète avec le maximum de précision et d'exactitude dans le minimum de temps, il est souhaitable de n'avoir pas à utiliser successivement plusieurs étincelles différentes pour doser l'ensemble des éléments. En conséquence, on adopte généralement un compromis tel que la précision et l'exactitude soient acceptables avec un seul type d'étincelle.

Pour la spectranalyse sous vide, il semble que l'étincelle « BT, C 20, argon » soit la plus fréquemment adoptée. Il est possible de la comparer éventuellement à l'étincelle HT et de comparer aussi les régulations entre elles, ce qui donne à (e) une valeur maximale beaucoup plus faible : 6.

Les équipements spectranalytiques sont toujours livrés pour :

— un faisceau monochromatique par élément à doser, sauf Ni et Cr, pour chacun desquels 2 faisceaux différents sont prévus si le programme analytique comprend des concentrations supérieures à 2 % ;

— un faisceau Fe de référence, généralement Fe II 2714 ;

— éventuellement, un faisceau réfléchi.

Toujours pour satisfaire la rapidité, on adopte un compromis en utilisant une seule référence. Malheureusement, si on peut, dans ce cas, obtenir une bonne précision des mesures pour un couple de faisceaux monochromatiques d'ionisations différentes, on obtient fréquemment des dosages systématiquement erronés, inexacts.

On peut avoir une égale rapidité d'exécution en utilisant deux références correctes si la console a été préalablement conçue pour leur usage *simultané* sur un même étincelage, comme décrit en I.2.3.

Quoi qu'il en soit, sur un équipement normalement livré, on ne dispose pas de plus d'un faisceau par élément à doser dans une étendue de concentrations donnée et, pour chacun d'eux, pas plus de deux références possibles, un faisceau Fe de même ionisation et le faisceau réfléchi. Cela donne à f une valeur maximale de 2 (*).

En conclusion, le nombre maximal de conditions $C_{e,f}$ se trouve ramené à 12 pour chaque élément dans chaque famille f_{uv}, le problème du prélèvement devant être considéré résolu par UGINE.

Avant de procéder à l'étalonnage de l'équipement en vue de déterminer les diverses familles spectranalytiques, il est utile de dégrossir le problème en effectuant un préétalonnage.

II.3.2 - Préétalonnage pour le dosage de l'élément e_x avec une condition $C_{e,f}$.

II.3.2.1 - *Tension d'alimentation du photomultiplicateur.*

Le coefficient de proportionnalité entre l'intensité lumineuse reçue et l'intensité du courant électrique engendré par un photomultiplicateur est d'autant plus grand que la tension d'alimentation est, elle-même, plus grande dans un intervalle

(*) La M.B.L.E nous livrera un équipement successivement réglé sur deux séries de faisceaux monochromatiques avec 4 références Fe, puis définitivement réglé pour exploitation d'après notre choix justifié sur tests graphiques ou statistiques.

(V_1, V_2) hors duquel il n'y a plus proportionnalité.

Il est souhaitable, pour la durée de vie d'un photomultiplicateur de ne pas l'utiliser à la limite supérieure de l'intervalle (V_1, V_2).

II.3.2.2 - *Résistance du potentiomètre de pente d'un canal de mesures à zéro électrique fixe.*

La suite de notre exposé est basée sur l'utilisation de canaux de mesures à zéro électrique fixe ne comportant qu'un potentiomètre de pente, de résistance variable R' avec une valeur maximale R'_M. Un réglage n'est jamais envisagé au voisinage des limites d'utilisation de ce potentiomètre pour laisser une plage utile aux corrections ultérieures.

II.3.2.3 - *Choix de la sensibilité pour un test graphique.*

Pour $R' = \frac{1}{2} R'_M$, on cherche la tension d'alimentation du photomultiplicateur qui donne une mesure y_i sur un échantillon E_i telle que

$$y_i = k \cdot 1000\, x_{i.} \quad (*)$$

avec

$k = 1$ si $x_2 \leqslant 0{,}5\ \%$

$k = 0{,}5$ si $0{,}5\ \% < x < 1\ \%$

etc.

II.3.2.4 - *Test graphique.*

Le canal étant réglé, on effectue, sur chaque E_i de f_{uv}, deux mesures consécutives y_{i1} et y_{i2} et l'on associe chaque moyenne $y_{i.}$ à la concentration $x_{i.}$ correspondante, si aucune dérive n'a été constatée par étincelage de l'étalon de réglage après chaque étalon d'un rang multiple de 5.

Sur papier millimétré, on porte les points $(x_{i.}, y_{i.})$, puis on trace la courbe γ s'approchant au mieux de ces points.

La courbe γ est généralement rectiligne pour une certaine étendue de concentrations inférieures à x_1, puis curviligne au-delà. Dans chaque intervalle (x_0, x_1) et (x_1, x_2), x_2 étant la limite supérieure de la teneur en e_x, on doit disposer d'un minimum de 30 étalons.

La partie rectiligne de γ est exprimée par :

$$y_\gamma = y_0 + b_1 x \qquad (3)$$

(*) La console de mesure étant équipée d'une « conversion digitale » qui, de 1 à 999, différencie les mesures, unité par unité et, de 1000 à 9990, dizaine par dizaine.

tandis que la partie curviligne correspondrait à :

$$\Lambda_\gamma = \Lambda_0 + b_2 L \qquad (4)$$

où l'on aurait posé :

$$\Lambda_\gamma = \log (y_\gamma - \delta) \qquad \text{avec } \delta = \text{cte}$$

et

$$L = \log x$$

Il est à noter que y_γ n'est pas la valeur expérimentale correspondant à x mais l'ordonnée de la courbe γ.

Les points $(x_{i.}, y_{i.})$ étant relevés, on effectue un test graphique de la relation (3) en vérifiant que ces points s'alignent sensiblement sur une droite.

S'il n'en est pas ainsi, on essaie la courbe exprimée par (4) en adoptant d'abord l'hypothèse : $\delta = 0$. Pour cela, on porte les points $(x_{i.}, y_{i.})$ sur papier bilogarithmique et l'on s'assure que ces points s'alignent sensiblement suivant une droite ; c'est le cas des figures 5, 6 et 7 correspondant aux essais effectués sur les standards NBS.

S'il n'en est pas ainsi, on donne à δ une valeur telle que la courbe γ passe par les trois points suivants :

$$(x_{1.}, y_{1.}),\ (x_{2.}, y_{2.}),\ (x_{3.}, y_{3.})$$

avec

$$x_{3.} = \sqrt{x_{1.}\, x_{2.}}$$

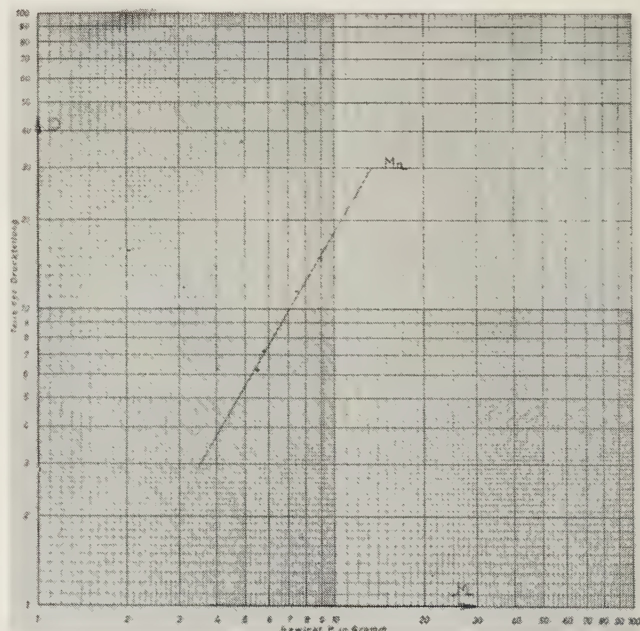


Fig. 5

On démontre que la valeur de δ est donnée par :

$$\delta = \frac{y_{3.}^{2} - y_{1.}y_{2.}}{2y_{3.} - (y_{1.} + y_{2.})} \qquad \text{pour } \delta < y_{1.}$$

Ayant trouvé la valeur de δ, on porte sur papier bilogarithmique les points $(x_{i.}\ ,\ y_{i.} - \delta)$ et l'on vérifie que le lieu des points obtenus ne s'écarte pas trop d'une droite.

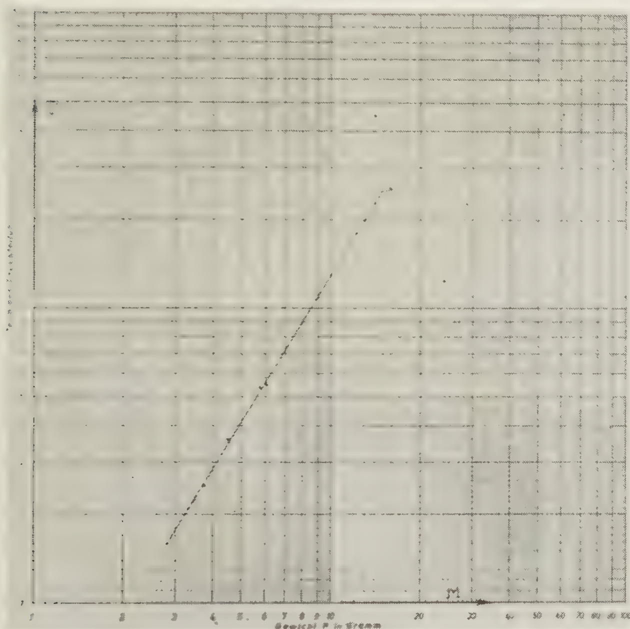


Fig. 6

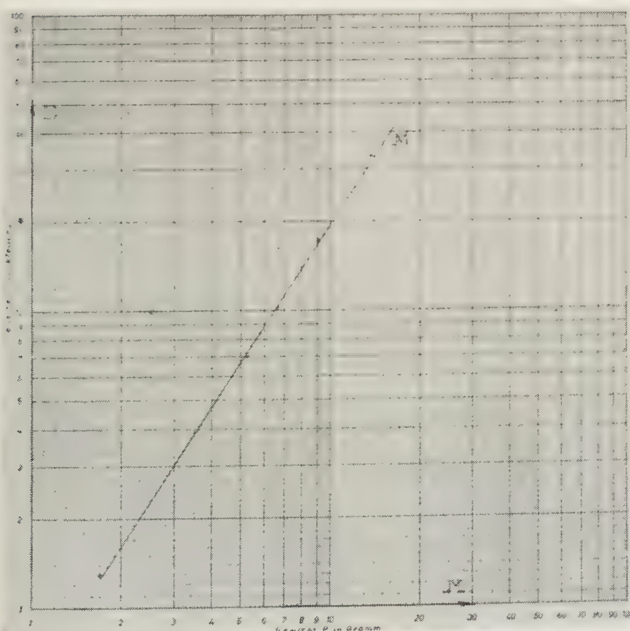


Fig. 7

Il est bien entendu que les courbes γ obtenues par ces procédés ne traduisent pas la relation (2) mais constituent des formes auxquelles la courbe exprimée par (2) peut être *pratiquement* assimilée, dans les intervalles considérés des teneurs en e_x.

L'intérêt de ces courbes γ réside surtout dans le fait qu'elles permettent de rechercher les valeurs de la tension d'alimentation des photomultiplicateurs et des résistances R' des potentiomètres de pente, assurant une précision maximum des mesures.

Nous reviendrons ultérieurement sur cette question du « *réglage à sensibilité optimale* ».

II.3.3. - Etalonnage pour le dosage de e_x dans f_{uv} avec les conditions $C_{e,f}$.

II.3.3.1 - *Mesures.*

Le canal étant réglé à la sensibilité optimale, on effectue, sur chaque étalon E_i de la famille f_{uv}, p séries de q mesures consécutives, en vérifiant l'absence de dérive, dans chaque série, par l'étincelage de l'étalon de réglage après tous les étalons de rangs égaux à un multiple de 5, en étincelant successivement les étalons dans l'ordre croissant de leurs teneurs en e_x, pour les séries de rangs pairs (ou impairs), dans l'ordre décroissant pour les séries de rangs impairs (ou pairs).

On obtient ainsi n p q valeurs $y_{ikk'}$ de y, avec

- i = 1,2, ..., n : rang de l'étalon,
- k = 1,2, ..., p : numéro de la série d'étalonnage,
- k' = 1,2, ..., q : numéro de la mesure pour i et k donnés.

En général, on choisit $p \geqslant 6$ et $q = 2$.

Dans la présente note, nous nous limiterons à l'intervalle de concentrations $(x_0\ ,\ x_1)$ où la courbe d'étalonnage peut être assimilée à une droite.

Pour simplifier l'écriture, nous admettrons que l'indice i, de 1 à n, se rapporte précisément aux étalons appartenant à cet intervalle.

Pour chaque étalon (i) et chacune des séries (k), la moyenne de q mesures consécutives est donnée par :

$$y_{ik.} = \frac{\sum_{k'=1}^{q} y_{ikk'}}{q}$$

Pour chaque étalon (i), la moyenne des mesures pour l'ensemble des p séries est :

$$y_{i..} = \frac{\sum_{k=1}^{p} y_{ik.}}{p}$$

Enfin, deux moyennes d'usage statistique sont encore à considérer :

$$y_{.k.} = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_{ik.}}{n}$$

$$y_{...} = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_{i..}}{n}$$

II.3.3.2 - *Etalonnage pour γ estimée « rectiligne »*.

Nous suivrons, ici, la méthode utilisée par J. ULMO (*).

A chaque série de mesures d'indice k correspond une droite γ_k et, à l'ensemble des séries, une droite moyenne $\gamma_.$ dite « *droite d'étalonnage* ».

II.3.3.2.1 - *Coefficients de γ_k*.

La droite γ_k est exprimée par :

$$y_{\gamma_k} = b_{0k} + b_{1k}\, x$$

avec

$$b_{1k} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{ik.} - y_{.k.})(x_{i.} - x_{..})}{\sum_{i=1}^{n} (x_{i.} - x_{..})^2}$$

$$b_{0k} = y_{.k.} - b_{1k}\, x_{..}$$

relations déduites de la théorie des moindres carrés pour une régression linéaire de y en x.

Toute droite, ainsi définie, passant par le point $(y_{.k.}, x_{..})$, on voit immédiatement l'importance de la précision de chacune de ces coordonnées. Rappelons, à ce sujet, qu'il y a intérêt, pour accroître cette précision, à augmenter n lorsque p et q sont faibles.

II.3.3.2.2 - *Dispersion de $y_{ik.}$ autour de γ_k*.

A la dispersion de $y_{ik.}$ autour de γ_k correspond une variance dont une estimation $s^2_{\gamma_k}$ est donnée par la relation :

$$s^2_{\gamma_k} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{ik.} - {}_iy_{\gamma_k})^2}{n-2}$$

${}_iy_{\gamma_k}$ désignant la valeur de y_{γ_k} pour $x = x_{i.}$

On démontre que l'on a :

$$s^2_{\gamma_k} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{ik.} - y_{.k.})^2 - b^2_{1k} \sum_{i=1}^{n} (x_{i.} - x_{..})^2}{n-2}$$

n — 2 degrés de liberté

Le test de COCHRAN permet de décider de l'appartenance des p estimations $s^2_{\gamma_1}, s^2_{\gamma_2}, \ldots, s^2_{\gamma_p}$ à une même population en vérifiant que :

$$\frac{\text{plus grand de } s^2_{\gamma_k}}{\sum_{i=1}^{p} s^2_{\gamma_k}} < g_{0,05}(p, n-2)$$

Si ce test, apparemment superflu, montre que les $s^2_{\gamma_k}$ ne diffèrent pas significativement, on calcule la « *variance résiduelle intraclasse* », correspondant à la dispersion des $y_{ik.}$ autour des droites γ_k, par la relation :

$$s^2_{\gamma} = \frac{\sum_{k=1}^{p} s^2_{\gamma_k}}{p}$$

p(n — 2) degrés de liberté

(*) J. ULMO. — *Etude de la précision de méthodes d'analyses spectrophotométriques,* Revue de Statistique Appliquée, 1960, vol. VIII, n° 3.

II.3.3.2.3 - *Dispersion des pentes b_{1k} — Pente $b_{1.}$ de γ.*

A la dispersion des pentes b_{1k} correspond une variance dont une estimation absolument correcte $s'^2_{B_1}$ est donnée par :

$$s'^2_{B_1} = \frac{\sum_{k=1}^{p} (b_{1k} - b_{1.})^2}{p-1} = \frac{\sum_{k=1}^{p} b^2_{1k} - pb^2_{1.}}{p-1} \qquad p-1 \text{ degrés de liberté}$$

D'autre part, on démontre que :

$$s''^2_{B_1} = \frac{s^2_\gamma}{\sum_{i=1}^{n} (x_{i.} - x_{..})^2}$$

constitue également une estimation de la même variance mais avec $p(n-2)$ degrés de liberté (comme s^2_γ).

Le test de SNEDECOR permet de décider de l'existence d'une pente commune b_1 en vérifiant que :

$$\frac{s'^2_{B_1}}{s''^2_{B_1}} < f_{0,05}\,[p-1\,,\,p(n-2)]$$

Si ce test montre que les b_{1k} ne diffèrent pas significativement, l'hypothèse d'une pente commune b_1 est admissible et, au niveau $1-\alpha = 0{,}95$, on a :

$$b_{1.} - 2\,s_{B_{1.}} < b_1 < b_{1.} + 2\,s_{B_{1.}}$$

avec

$$s^2_{B_{1.}} = \frac{s^2_{B_1}}{p}$$

II.3.3.2.4 - *Dispersion de l'origine b_{ok} — Origine $b_{o.}$ de γ. .*

Les droites γ_k étant supposées parallèles (pente $b_{1.}$), la dispersion de toute ordonnée est indépendante de l'abscisse associée. On démontre que, lorsque les $x_{i.}$ sont les mêmes pour toutes les γ_k, ce sont les ordonnées correspondant à la valeur moyenne $x_{..}$ qui doivent être choisies. Ces ordonnées sont $y_{.k.}$ de moyenne $y_{...}$.

Dans la dispersion des $y_{.k.}$, c'est-à-dire des b_{ok}, intervient une variance intraclasse qui, comme au paragraphe précédent, peut être estimée de deux façons :

$$s'^2_{B_0} = \frac{\sum_{k=1}^{p} y^2_{.k.} - p\,y^2_{...}}{p-1}$$

$$s''^2_{B_0} = \frac{s^2_\gamma}{n}$$

Le test de SNEDECOR permet de décider de l'existence d'une origine commune b_0 en vérifiant que :

$$\frac{s'^2_{B_0}}{s''^2_{B_0}} < f_{0,05}\,[p-1\,,\,p(n-2)]$$

Si ce test montre que les b_{ok} ne diffèrent pas significativement, l'hypothèse d'une origine commune b_o est admissible et, au niveau $1-\alpha = 0{,}95$, on a :

$$b_{o.} - 2\,s_{B_{o.}} < b_o < b_{o.} + 2\,s_{B_{o.}}$$

avec

$$b_{o.} = y_{...} - b_{1.}\,x_{..}$$

et

$$s^2_{B_{0.}} = \frac{s^2_{B_0}}{p} = \frac{s^2_\gamma}{np}$$

II.3.3.2.5 - *Précision d'une valeur x déduite d'une valeur expérimentale y.*

L'estimation de cette précision est basée sur une « *inversion de la régression* » qui permet de déterminer, pour une valeur expérimentale relevée y, les limites x' et x'' de x, au niveau de probabilité $(1-\alpha)$.

On montre, en traitant le problème direct de la régression. que les limites de confiance pour y sont exprimées par :

$$y'_{l,(1-\alpha)} = b_{0.} + b_{1.}\,x - t_{\alpha}[p(n-2)]\,s_{\gamma}\sqrt{1 + \frac{1}{np} + \frac{1}{p}\,\frac{(x - x_{..})^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_{i.} - x_{..})^2}}$$

$$y''_{l,(1-\alpha)} = b_{0.} + b_{1.}\,x + t_{\alpha}[p(n-2)]\,s_{\gamma}\sqrt{1 + \frac{1}{np} + \frac{1}{p}\,\frac{(x - x_{..})^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_{i.} - x_{..})^2}}$$

Si, pour tenir compte d'une dérive possible de l'installation de mesure; on réestime la constante $b_{0.}$ en effectuant seulement deux mesures sur des étalons appropriés, le terme $\frac{1}{np}$ doit être remplacé, dans les relations précédentes, par $\frac{1}{2}$, ce qui donne :

$$y'_{l,(1-\alpha)} = b_{0.} + b_{1.}\,x - t_{\alpha}[p(n-2)]\,s_{\gamma}\sqrt{\frac{3}{2} + \frac{1}{p}\,\frac{(x - x_{..})^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_{i.} - x_{..})^2}}$$

$$y''_{l,(1-\alpha)} = b_{0.} + b_{1.}\,x + t_{\alpha}[p(n-2)]\,s_{\gamma}\sqrt{\frac{3}{2} + \frac{1}{p}\,\frac{(x - x_{..})^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_{i.} - x_{..})^2}}$$

Ces limites de confiance sont représentées, à la figure 8, respectivement par les branches H' et H'' d'une hyperbole ayant comme diamètres conjugués la droite $\gamma_.$ et la parallèle à l'axe des y , passant par le point $(x_{..}, y_{..})$.

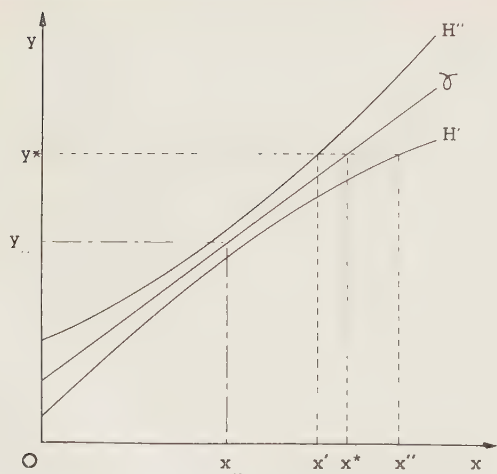


Fig. 8

En conséquence, pour une valeur y^* observée (moyenne de deux mesures consécutives, par exemple), à laquelle correspond x^*, transformée de y^* par $\gamma_.$, il y a une probabilité $(1-\alpha)$ pour que la valeur vraie x soit contenue dans l'intervalle (x', x'') limité par les abscisses des intersections de l'horizontale, d'ordonnée y^*, avec les branches de l'hyperbole.

Cet intervalle de confiance au niveau $(1-\alpha)$, pour x, a donc une valeur variable avec y^* et n'est pas symétrique par rapport à x^*.

Comme la valeur $\frac{1}{p}\,\frac{1}{\sum_{i=1}^{n}(x_{i.} - x_{..})^2}$ ne dépend que du choix du nombre p de séries et de la gamme d'étalons utilisés, il est toujours possible de faire en sorte que :

$$\frac{1}{p}\,\frac{(x_0 - x_{..})^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_{i.} - x_{..})^2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{p}\,\frac{(x_1 - x_{..})^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_{i.} - x_{..})^2} \qquad (5)$$

soient simultanément négligeables devant $\frac{3}{2}$.

Dans ce cas, les deux branches de l'hyperbole sont deux droites $\gamma'_{(1-\alpha)}$ et $\gamma''_{(1-\alpha)}$, équidistantes et parallèles à $\gamma_{.}$, et l'on a $100(1-\alpha)$ chances sur 100 d'avoir :

$$|x - x^*| \leqslant \frac{t_\alpha s_\gamma \sqrt{\frac{3}{2}}}{b_{1.}}$$

Cherchons les conditions dans lesquelles cette approximation est valable. En supposant que les termes (5) soient petits vis-à-vis de $\frac{3}{2}$, on a :

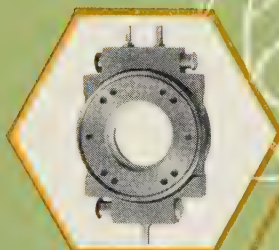
$$\sqrt{\frac{3}{2} + \frac{1}{p} \frac{(x - x_{..})^2}{\sum_{i=1}^{n} (x_{i.} - x_{..})^2}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{1}{3p} \frac{(x - x_{..})^2}{\sum_{i=1}^{n} (x_{i.} - x_{..})^2}\right]$$

Pour pouvoir assimiler les branches de l'hyperbole à des droites parallèles, il faut donc avoir :

$$\frac{\max (x - x_{..})^2}{3p \sum_{i=1}^{n} (x_{i.} - x_{..})^2} \leqslant \varepsilon$$

ε étant une valeur faible devant l'unité.

Dans une note ultérieure, nous traiterons de la formation des familles spectranalytiques.

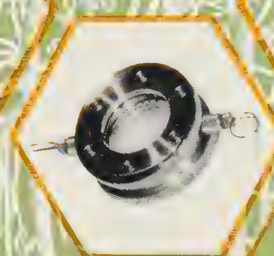


12.26 y
3.017005
A
H3
1/2
β⁻ 0.0180
no γ
μ + 2.97884



5.6x10³y
14.007687
A
C14
0
β⁻ 0.1561
no γ
σ < 10-6





87.1 d
34.97844
A
S35
3/2
β⁻ 0.167
no γ
μ(+) 1.00

C. BROOKE,
Physicien E.P.F.
...aché aux Bureaux d'Etudes (Physique Nucléaire) de la s/a M.B.L.E
Chargé de Conférences à l'Université Libre de Bruxelles

R. SCHAYES,
Ingénieur civil A.I.Br.
Chef de Groupe aux Bureaux d'Etudes (Physique Nucléaire) de la s/a M.B.L.E

Détection des rayons β^- de faible énergie

(2e partie)

SOMMAIRE

Après un bref rappel des principes de mesure des émetteurs bêta de faible énergie et, en particulier, de la méthode des scintillateurs liquides, les auteurs décrivent une cellule permettant la mesure, par cette méthode, du carbone 14 et du tritium, et adaptable à un dispositif électronique à coïncidence.

Ils donnent ensuite les résultats de la recherche du rendement optimum et du meilleur rapport signal/bruit. A ce propos, ils étudient les facteurs affectant le rendement et analysent les diverses composantes du bruit de fond.

Quelques considérations sur les scintillateurs liquides terminent cette note.

C.D.U. : 621.387.44.001 : 539.165

INTRODUCTION

Dans un article précédent (1), l'un de nous a exposé les problèmes que pose la mesure des émetteurs bêta de faible énergie : il a expliqué les méthodes de mesure les plus utilisées et a décrit, en particulier, une cellule de mesure en continu pour les liquides radioactifs, spécialement adaptée aux mesures d'effluents de colonnes de chromatographie.

Rappelons brièvement quelques données simples.

Comme il a été dit, les isotopes radioactifs les plus utiles dans les problèmes de chimie organique, partant de biologie et de médecine, se trouvent être des émetteurs de particules β— de faible énergie, en particulier le carbone 14 et le tritium (*).

Les particules β— de faible énergie sont très rapidement absorbées par la matière ; aussi, pour les détecter, faut-il recourir à des détecteurs à fenêtre très fine et utiliser des sources extrêmement minces.

Une variante consiste à introduire la source dans le compteur lui-même, où elle se mélange intimement avec le milieu détecteur.

C'est la technique mise en œuvre dans certains compteurs proportionnels (22) et dans la méthode des scintillateurs liquides que nous exposons ici.

Nous remercions M. le Dr W. Verly (Laboratoire des Isotopes de l'Université de Liège) pour les nombreux conseils qu'il nous a prodigués au cours de nos recherches.

I. METHODE DES SCINTILLATEURS LIQUIDES

Dans la mesure des émetteurs bêta mous, les techniques de scintillations (**) ont permis de grands progrès et la méthode des scintillateurs liquides, en évitant des préparations chimiques compliquées, est, en particulier, à la base de la grande extension prise par le tritium, comme traceur[2], [3], [4], au cours de ces dernières années.

Les scintillateurs liquides ont été découverts par Kallmann et Furst[9] et appliqués, pour la première fois, au comptage du tritium par Farmer et Berstein[10] et par Hayes et Gould[11].

Le principe de la méthode est le suivant :

Le produit marqué est mélangé à une solution scintillante. Les scintillations émises sont converties, par un tube photomultiplicateur (PM), en impulsions de courant qui sont alors comptées ou enregistrées après une éventuelle sélection d'amplitude.

C'est donc une technique très analogue à celle de la spectrométrie par scintillations du rayonnement gamma[6].

De nombreux problèmes spécifiques se posent cependant :

— Le rendement lumineux des solutions scintillantes actuelles est nettement moins bon que celui de l'iodure de sodium activé au thallium (environ un cinquième).

— L'énergie du rayonnement mesuré étant faible, chaque désintégration ne produit que peu de photons, donc peu d'électrons à la photocathode du tube photomultiplicateur(il faut dépenser une énergie d'environ 2500 eV dans le liquide scintillant pour obtenir un électron à la photocathode).

— L'introduction du produit radioactif dans la solution scintillante peut entraîner une sérieuse atténuation de son rendement lumineux (« quenching »).

Ces divers phénomènes ont pour effet de rendre les signaux à détecter très faibles. L'appareil de mesure devrait pouvoir enregistrer des impulsions du photomultiplicateur, correspondant à un ou deux électrons seulement issus de la photocathode.

(*) Le carbone 14 a une période de 5.500 ans et émet des particules β— d'énergie maximum de 156 KeV ; le tritium ou hydrogène 3 a une période de 12,5 ans et l'énergie maximum des particules qu'il émet n'est que de 18 KeV.

(**) Les compteurs à scintillations ont fait l'objet, dans ces colonnes, de plusieurs exposés [5], [6]; citons aussi les traités généraux des réf. [7] et [8].

Or, les tubes photomultiplicateurs présentent, notamment, un bruit de fond, dit thermique, dû à l'émission d'électrons isolés par la photocathode et les dynodes.

Cette émission, qui, pour certains photomultiplicateurs, peut atteindre, à la température de 20°C, plusieurs milliers d'impulsions par seconde, perturbe évidemment la mesure de nucléides émettant des électrons de basse énergie.

Il existe plusieurs moyens de pallier cet inconvénient :

1°) Refroidissement des photomultiplicateurs à basse température. L'émission thermique baisse rapidement jusqu'à la température de 0° C, puis plus lentement. Cette méthode présente le défaut de perturber certains mélanges scintillants dont le point de congélation est élevé (par exemple, ceux utilisant le dioxane comme solvant); en outre, les installations de réfrigération sont coûteuses et encombrantes.

2°) Discrimination du bruit de fond thermique par sélection d'amplitude ; elle se fait, toutefois, au détriment du rendement de la mesure.

3°) Méthode des coïncidences entre deux photomultiplicateurs. Ce procédé, de même que celui basé sur la discrimination d'amplitude, ont été décrits dans la première note[(1)] (pp. 105-112). Nous en rappellerons simplement le principe. La solution scintillante est placée entre deux photomultiplicateurs disposés de telle manière qu'une scintillation, se produisant dans la solution, soit perçue simultanément par les tubes qui fournissent ainsi, chacun, au même instant, une impulsion de courant. Un dispositif électronique, dit à coïncidence, transmet ces impulsions simultanées à un système d'enregistrement ou de comptage ; par contre, il rejette les impulsions qui ne sont pas en coïncidence ; ainsi, les impulsions, dues au bruit de fond thermique, qui, en raison de leur répartition aléatoire dans le temps, ne sont généralement pas simultanées pour les deux photomultiplicateurs, sont donc éliminées par le circuit à coïncidence.

II. INSTALLATION DE MESURE POUR SCINTILLATEURS LIQUIDES

Le Bureau d'Etudes de la s/a M.B.L.E a mis au point une installation de mesure pour les scintillateurs liquides.

Les buts poursuivis par ce développement ont été de créer une tête de mesure de haut rendement et de grande précision, utilisable avec un dispositif à coïncidence ou, le cas échéant, avec un seul photomultiplicateur, travaillant à la température ambiante ou, tout au moins, à la température de l'eau de distribution.

II. 1 - *Description de la tête de mesure.*

L'ensemble de la tête de mesure est montré à la figure 1 et schématisé à la figure 2 ; elle se compose de :

a) la *cellule de mesure* proprement dite, qui constitue un récipient pour le liquide scintillant ; cette cellule est représentée à la figure 3 (*).

La cavité, destinée à recevoir le liquide scintillant, est cylindrique. La pièce centrale creuse (1), en acier inoxydable, forme la paroi latérale et deux disques en quartz (2) et (9), hermétiquement assujettis à cette dernière par des joints en téflon (8), constituent les bases transparentes. Des conduits, usinés dans la pièce centrale et terminés extérieurement par des embouts, donnent accès à la cavité. Deux de ces embouts sont situés à la partie supérieure; ils servent, l'un à l'admission du liquide (ou du gaz de rinçage) et, l'autre à l'évacuation de l'air intérieur. Une vanne cylindrique (13), coulissant dans la pièce centrale, commande l'ouverture ou la fermeture simultanée des deux conduits.

A la partie inférieure de la cellule, un troisième embout permet la vidange, grâce à une seconde vanne coulissante (12). Les deux disques en quartz font office de guides optiques entre la cavité cylindrique et la paroi transparente des tubes photomultiplicateurs associés à la cellule pour l'observation du liquide scintillant.

Un contact optique excellent est réalisé entre la cellule de mesure et les photomultiplicateurs par de l'huile silicone à haute viscosité (60.000 cst), ce qui élève le rendement des mesures.

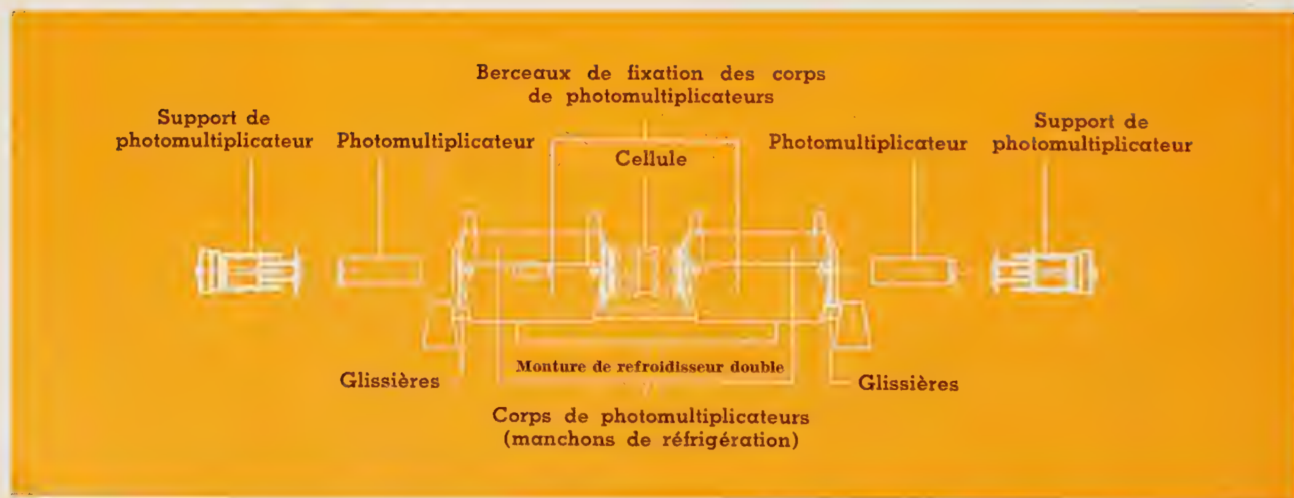
(*) Cette cellule de mesure pour liquide scintillant, type PNE 043, est interchangeable avec la cellule serpentin, type PNE 041 B, pour la mesure en débit continu de solutions radioactives.

Sonde double avec refroidisseurs et préamplificateurs pour la mesure des émetteurs bêta de faible énergie :

— cellule serpentin pour la mesure en débit continu

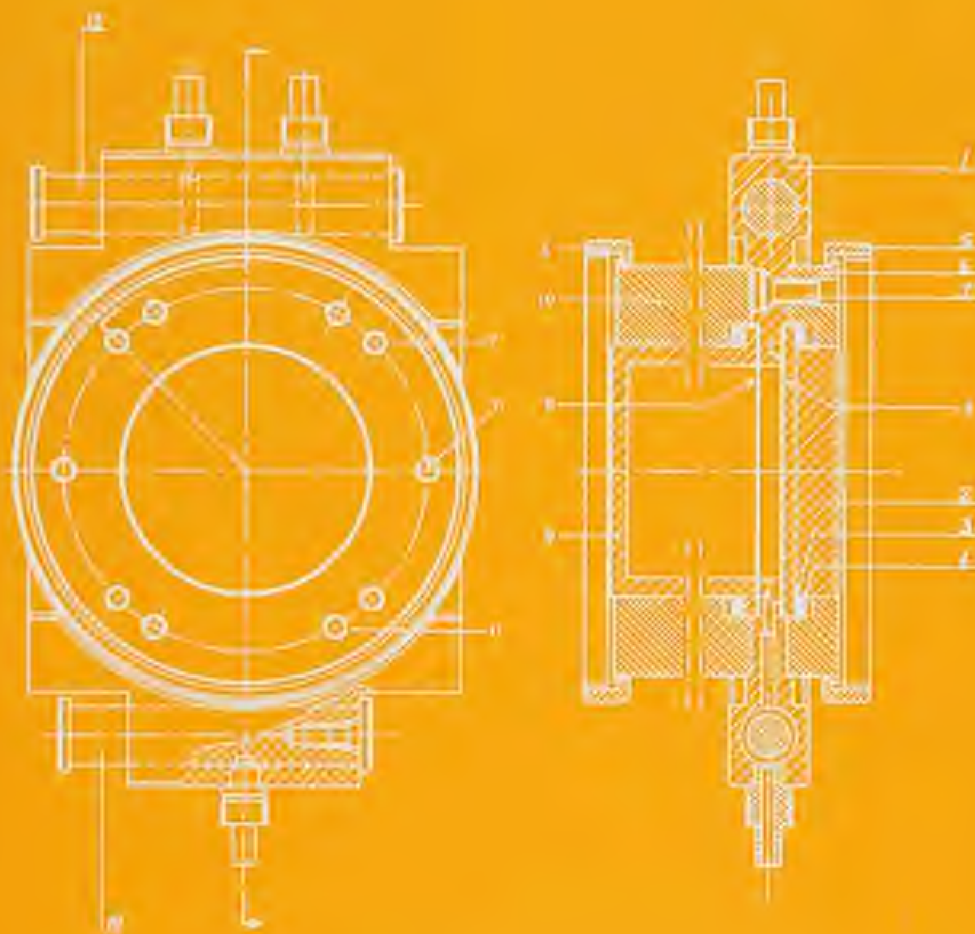
— cellule de mesure pour liquide scintillant

Fig. 1



Vue d'ensemble de la tête de détection PNP 101 pour la mesure d'activités par scintillateurs liquides.

Fig. 2



1- Pièce centrale creuse.
2, 9 - Disques en quartz.
3, 4 - Rondelles en laiton et en bronze.
5 - Bagues filetées de fixation des supports des photomultiplicateurs.
6, 10 - Couronnes en acier.
7, 11 - Vis en acier.
8 - Joints d'étanchéité en téflon.
12, 13 - Vannes coulissantes.

Cellule pour scintillateur liquide, type PNE 043.

Fig. 3

Deux bagues filetées(5) permettent de réaliser de part et d'autre de la cellule, une fixation rigide des supports des photomultiplicateurs associés, tout en assurant un contact optique parfait entre la cavité et les photomultiplicateurs, de même qu'une complète étanchéité à la lumière extérieure. Pour remplir cette dernière condition, il suffit d'intercaler, lors de l'assemblage, les joints prévus à cet effet.

L'accessibilité aisée et la manipulation simple de cette cellule permettent de rapides opérations de remplissage et de vidange, qui se limitent à une faible fraction de la durée totale des mesures.

Toutes ces opérations se font sans devoir démonter la cellule et en laissant les photomultiplicateurs sous tension, ce qui assure une très bonne reproductibilité des mesures et une grande stabilité du bruit de fond.

La capacité de la cellule est de 5 cm^3 ; d'autres contenances sont prévues, jusqu'à 50 cm^3.

L'utilisation exclusive d'acier inoxydable, de quartz et de téflon, procure à la cellule une très grande immunité vis-à-vis de la plupart des agents chimiques et facilite le nettoyage et la décontamination.

b) *Deux corps de photomultiplicateurs* (fig. 2), munis de manchons de réfrigération, entre lesquels la cellule se fixe à l'aide de deux bagues filetées.

c) *Une monture de refroidisseur* (fig. 2) qui est constituée par deux berceaux de fixation des corps de photomultiplicateurs ; ces berceaux sont guidés par deux glissières.

d) *Les photomultiplicateurs et leurs supports* (fig. 2) qui se vissent dans les corps et qui comprennent les sockets et ponts diviseurs des photomultiplicateurs.

II. 2 - *Schéma de principe de la mesure.* (fig. 4)

Les signaux émis par les deux photomultiplicateurs sont amplifiés par deux chaînes d'amplification distinctes, composées chacune d'un préamplificateur et d'un amplificateur.

Le gain de ces chaînes doit être de 1.000 pour la mesure du carbone 14 et, de préférence, de 10.000 pour celle du tritium.

Un gain élevé permet d'utiliser une haute tension réduite pour les photomultiplicateurs, ce qui diminue notablement le bruit de fond thermique.

Les signaux d'une des chaînes, dite *analyseur,* sont sélectionnés par un sélecteur d'amplitude à une voie, dont le seuil inférieur est choisi en vue d'éliminer le souffle des amplificateurs et une partie du bruit de fond thermique des photomultiplicateurs, tandis que la largeur de la voie est réglée de manière à encadrer le spectre mesuré tout en rejetant les impulsions de trop grande amplitude, dues au rayonnement cosmique ou à des contaminations et non à l'isotope considéré.

Les signaux de l'autre chaîne, dite *moniteur,* passent par un discriminateur simple.

Pour les gains des chaînes d'amplification, cités plus haut (1.000 et 10.000), les seuils minima de discrimination doivent être d'environ 3 volts pour les deux chaînes.

Un circuit à coïncidence, inséré entre la sortie I de la voie *analyseur* et la sortie II du *moniteur* ne transmet que les impulsions qui, déjà sélectionnées quant à leur amplitude, sont en outre simultanées, c'est-à-dire coïncidentes dans le temps de résolution du circuit.

Un tel circuit élimine presque totalement les bruits de fond thermiques des deux photomultiplicateurs, car ces bruits de fond sont de nature statistique et sans corrélation de temps l'un avec l'autre[1].

Par l'emploi du système à coïncidence, on obtient à la sortie du dispositif, un bruit de fond non seulement plus faible mais surtout plus stable et on évite toute nécessité de refroidissement.

Il est possible, par ailleurs, surtout pour le C_{14}, d'effectuer les mesures avec un seul photomultiplicateur en supprimant, par sélection d'amplitude, une partie importante du bruit de fond. Mais alors, le bruit de fond est moins stable ; aussi, cette méthode n'est-elle recommandable que lorsque les sources à mesurer sont assez intenses.

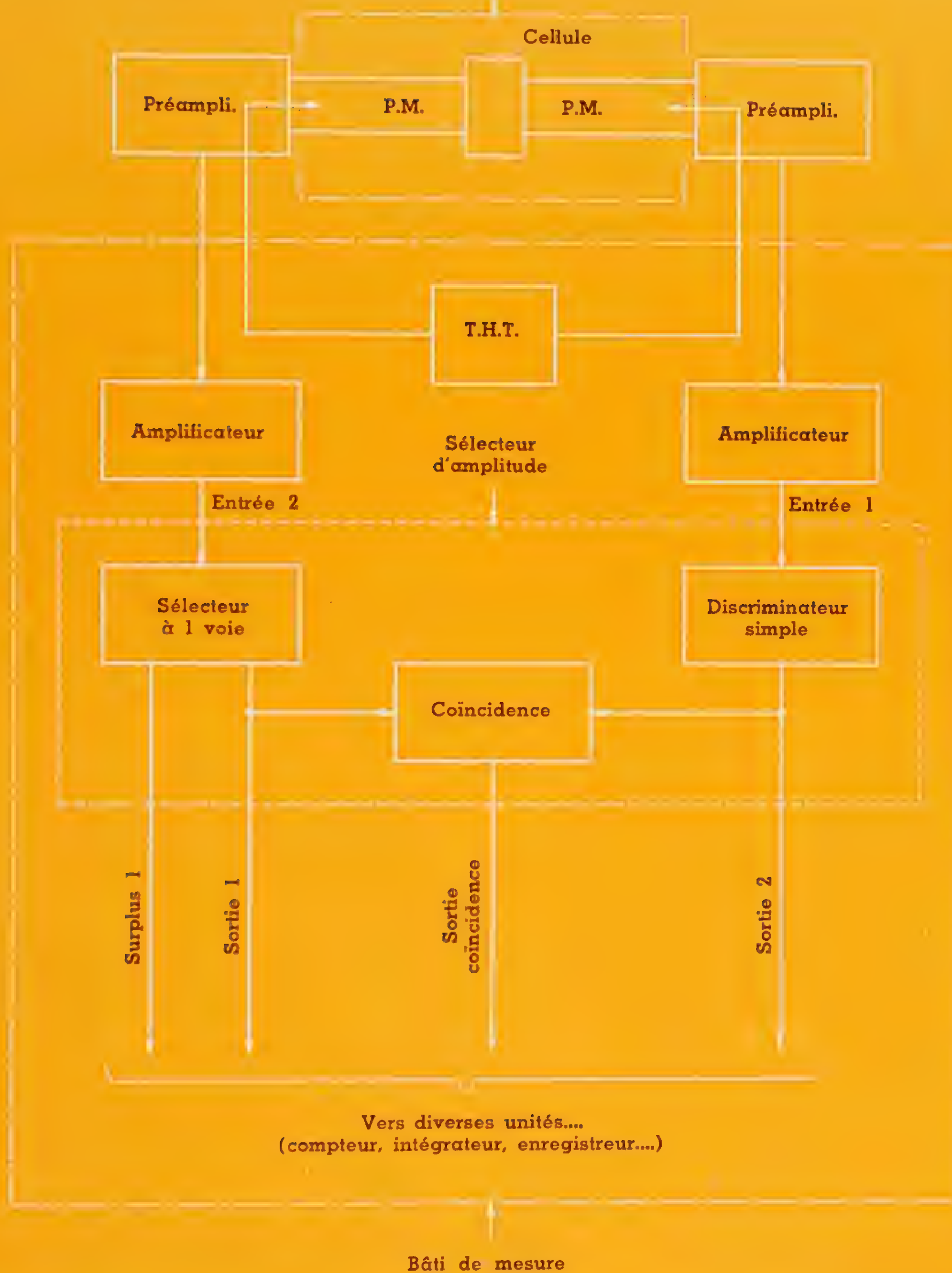
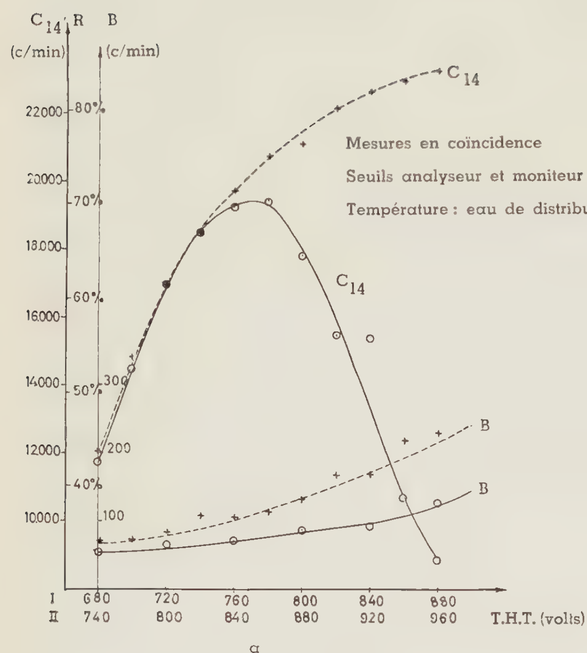
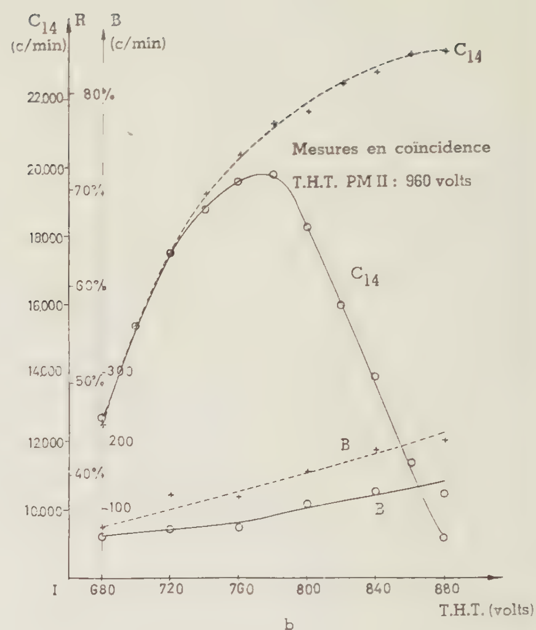
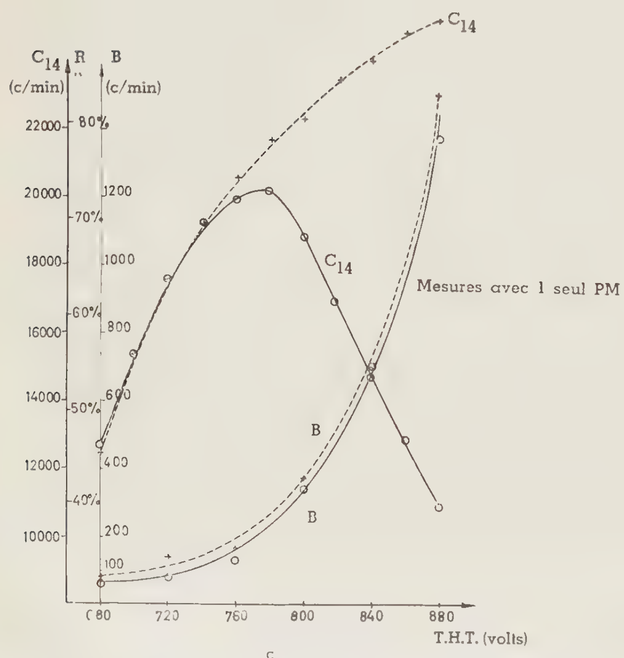


Schéma de principe de la mesure en coïncidence, avec cellule à scintillateur liquide.

Fig. 4.







a) Courbes du rendement R (taux de comptage) du C_{14} et du bruit de fond B correspondant, les hautes tensions étant simultanément modifiées pour les deux photomultiplicateurs.

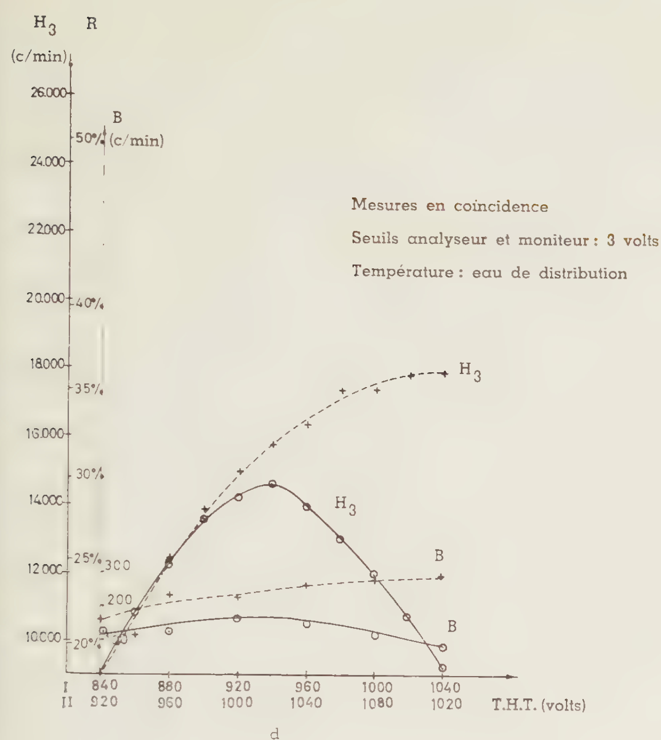
(Sans discriminateur supérieur, le rendement tend vers un maximum ; avec discriminateur supérieur, le rendement présente un maximum assez large appelé « *balance point* » qui définit les conditions dans lesquelles on se place, en général, pour effectuer les mesures).

b) Courbes du rendement R du C_{14} et du bruit de fond B correspondant, la haute tension du photomultiplicateur moniteur étant maintenue constante (960 volts), celle de l'analyseur étant variable.

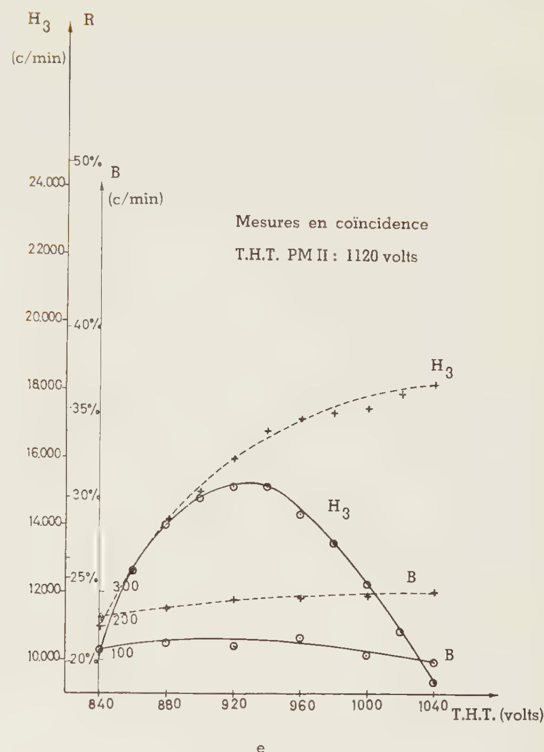
(Les courbes sont semblables à celles de la fig. 5, a mais le rendement et le bruit de fond sont plus élevés).

c) Courbes du rendement R du C_{14} et du bruit de fond B correspondant, obtenues en utilisant un seul photomultiplicateur (mesures sans coïncidence) dont la haute tension est variable.

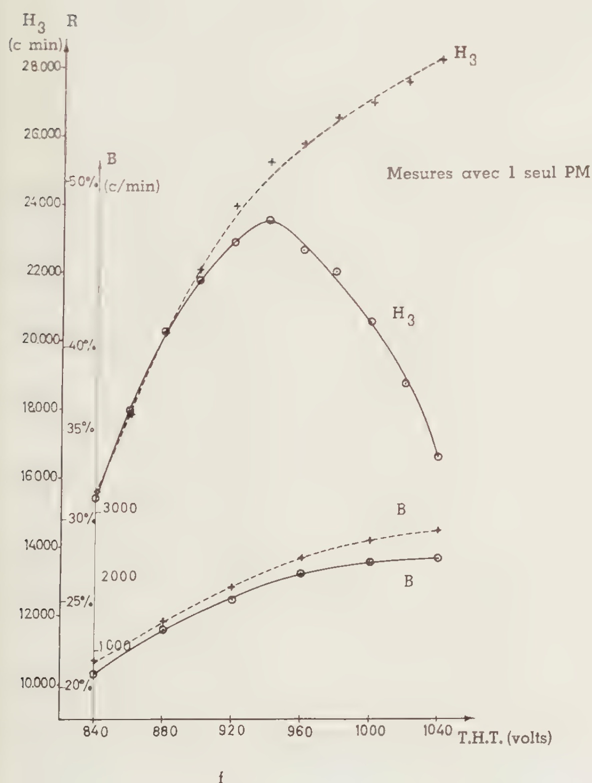
(Les courbes du rendement, avec et sans discriminateur supérieur, sont semblables à celles obtenues avec le dispositif à coïncidence ; le rendement est légèrement plus élevé. Le bruit de fond, par contre, croît très rapidement avec la T.H.T.).



d



e



f

d) Courbes du rendement R du H_3 et du bruit de fond B correspondant, les hautes tensions étant simultanément modifiées pour les deux photomultiplicateurs.

e) Courbes du rendement R du H_3 et du bruit de fond B correspondant, la haute tension du photomultiplicateur moniteur étant maintenue constante (1120 volts), celle de l'analyseur étant variable.

(L'accroissement du rendement, constaté pour ces conditions expérimentales, est plus marqué pour le H_3 que pour le C_{14}, ce qui est explicable par le fait qu'il existe une plus grande proportion de rayonnement de faible énergie dans le spectre du tritium que dans celui du carbone 14).

f) Courbes du rendement R du H_3 et du bruit de fond B correspondant, obtenues en utilisant un seul photomultiplicateur (mesures sans coïncidence) dont la haute tension est variable.

(L'accroissement du rendement est plus important que dans le cas du carbone 14).

Effet de la variation des hautes tensions des photomultiplicateurs sur les conditions de mesures du carbone 14 et du tritium avec scintillateur liquide.

Courbes en traits interrompus correspondent à des mesures intégrales, c'est-à-dire sans discriminateur supérieur.

Courbes en traits pleins correspondent à des mesures avec discriminateur supérieur, c'est-à-dire avec une voie fixe de 50 volts.

Fig. 5.

III. CONDITIONS ET RENDEMENT DES MESURES

Nous donnons, dans les paragraphes qui suivent, divers résultats de mesures obtenus avec la cellule PNE 043 (capacité : 5 cm^3), tant pour le comptage du carbone 14 que pour celui du tritium.

Les étalons utilisés (*) se présentent sous une forme chimique qui est soluble dans les meilleurs liquides scintillants sans y atténuer le rendement lumineux.

L'activité de ces étalons est connue avec une précision de l'ordre de 5 %. Les erreurs sur les résultats expérimentaux cités sont les erreurs statistiques standard ; elles ne comprennent pas l'erreur affectant l'activité des étalons.

Les photomultiplicateurs utilisés sont des E.M.I. 9514 S. Les bruits de fond donnés sont ceux de l'installation sans blindage, la cellule étant remplie de liquide scintillant ; une analyse plus poussée du bruit de fond est faite plus loin.

III. 1 - *Détermination du point de rendement optimum.*

Si, avec une installation réalisée selon le schéma de la figure 4, on détermine le rendement de comptage d'une source, en fonction de la haute tension appliquée aux photomultiplicateurs (nous supposons que les gains de ces derniers sont semblables), on obtient des courbes telles que celles des figures 5.

La courbe des coïncidences de la chaîne *analyseur* en spectre intégral (c'est-à-dire avec un seuil inférieur fixe et pas de seuil supérieur), après une montée nette, tend lentement vers un maximum. Ceci résulte du fait que la grande partie du spectre de H_3 se trouve au-dessus du seuil inférieur. Dans ces conditions, l'augmentation du nombre des impulsions détectées, due à l'accroissement du gain du système par élévation de la T.H.T., devient peu notable à partir du moment où elle ne provient que de la détection des impulsions de faible énergie du spectre de H_3, additionnées d'un accroissement du bruit de fond.

(*) Etalon C_{14} : Naphtalène C_{14} en solution dans le toluène, avec 4 g de PPO (2,5 - diphényloxazole), et 100 mg de POPOP [2,5 - p - phénylène - bis (5 phényloxazole)] par litre (5 cm^3, dans la cellule, correspondent à une activité de 27.600 dés./min.).

Etalon H_3 : T. Naphtylacédamide dans le toluène, avec 4 g de PPO et 100 mg de POPOP par litre (5 cm^3, dans la cellule, correspondant à une activité de 49.500 dés./min.).

Par contre, la courbe des coïncidences (chaîne *analyseur*) dans une voie fixe (seuils inférieur et supérieur fixes, par exemple 3 volts et 53 volts) montre un maximum assez large, qui correspond à une tension telle que la partie la plus importante du spectre du tritium se trouve justement comprise entre les limites de la fenêtre d'amplitude ainsi déterminée.

En général, on se place dans les conditions de mesures définies dans ce second cas. (coïncidence en voie fixe) et on règle les T.H.T. de façon à réaliser un taux de comptage maximum ; celui-ci est appelé *balance-point*[(12),(13,c)] ; il correspond aux conditions de meilleure stabilité et de bon rapport signal/bruit.

Les résultats que nous donnons dans la suite ont été obtenus au *balance-point*, pour chaque réglage du seuil de discrimination et de la largeur de voie.

III. 2 - *Influence du rapport signal/bruit.*

Rappelons le calcul des erreurs statistiques pour la mesure d'un échantillon radioactif, en tenant compte du bruit de fond du détecteur (*).

Soient : N_B le nombre d'impulsions dues au bruit de fond, compté pendant un temps t_B,

N_G le nombre d'impulsions dues à l'effet global (bruit de fond + signal), compté pendant un temps t_G.

Les taux de comptage respectifs (par exemple, par minute) sont :

$$B = \frac{N_B}{t_B}$$

$$G = \frac{N_G}{t_G}$$

Le taux de comptage du signal S dû à l'activité mesurée est évidemment :

$$S = G - B = \frac{N_G}{t_G} - \frac{N_B}{t_B}$$

(*) Pour une introduction aux statistiques de comptage, consulter, par exemple, les réf. [14] et [8] (pp. 227-239).

Les écarts quadratiques moyens correspondants sont :

$$\sigma_B = \frac{\sqrt{N_B}}{t_B} = \sqrt{\frac{B}{t_B}}$$

$$\sigma_G = \frac{\sqrt{N_G}}{t_G} = \sqrt{\frac{G}{t_G}}$$

$$\sigma_S = \sqrt{\frac{N_G}{t_G^2} + \frac{N_B}{t_B^2}} = \sqrt{\frac{G}{t_G} + \frac{B}{t_B}}$$

L'erreur standard relative pour le signal S est donc :

$$\frac{\sigma_S}{S} = \frac{\left(\frac{N_G}{t_G^2} + \frac{N_B}{t_B^2}\right)^{\frac{1}{2}}}{G - B} = \frac{\left(\frac{G}{t_G} + \frac{B}{t_B}\right)^{\frac{1}{2}}}{G - B}$$

Partant de l'expression de σ_S, on peut montrer aisément que, pour B, G, $t_G + t_B$ donnés, σ_S est minimum lorsque :

$$\frac{t_B}{t_G} = \sqrt{\frac{B}{G}}$$

Par ailleurs, il est évident que l'on a intérêt à avoir un rapport $\frac{S}{B}$ aussi élevé que possible.

Examinons maintenant le cas des comptages d'activités très faibles ($S < B$)[15]. Dans ce cas, on a sensiblement :

$$\sqrt{\frac{B}{G}} = 1$$

et l'on peut prendre :

$$t_B = t_G = t$$

ce qui donne :

$$\frac{\sigma_S}{S} = \frac{\left(\frac{G}{t} + \frac{B}{t}\right)^{\frac{1}{2}}}{G - B} = \frac{\left(\frac{B + S}{t} + \frac{B}{t}\right)^{\frac{1}{2}}}{S}$$

D'où

$$\frac{\sigma_S}{S} = \frac{1}{S\sqrt{t}}\,(2B + S)^{\frac{1}{2}}$$

Si $S \ll B$, on peut écrire :

$$\frac{\sigma_S}{S} \approx \sqrt{\frac{2}{t}}\;\frac{\sqrt{B}}{S}$$

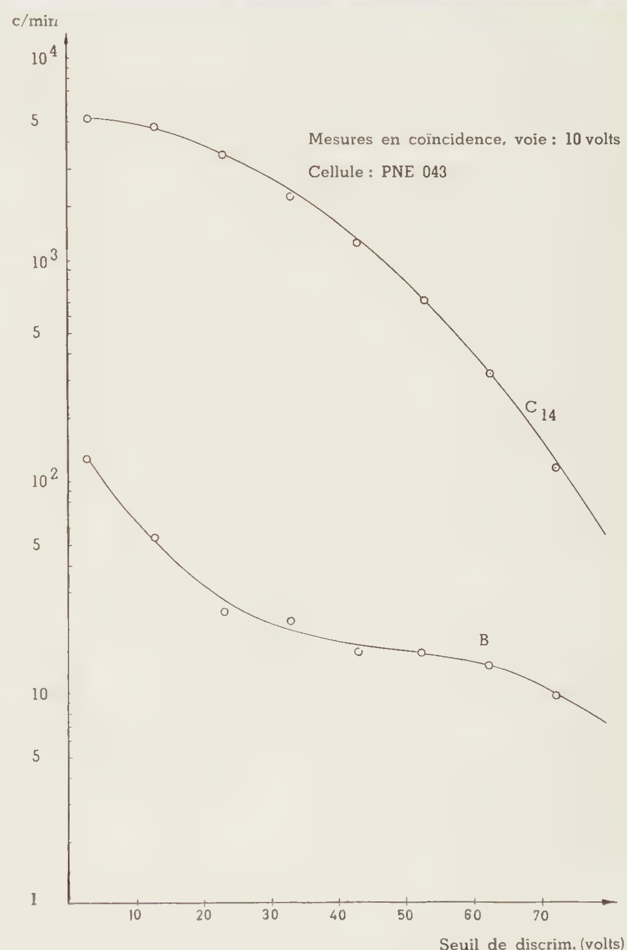
On voit que l'erreur quadratique moyenne relative est proportionnelle à $\left(\frac{B}{S^2}\right)^{\frac{1}{2}}$.

Dès lors, pour le comptage d'activités très faibles, il est encore plus important d'augmenter S que de diminuer B.

Etant donné que, pour une activité donnée, le signal, fourni par le détecteur, est proportionnel au rendement R de ce dernier, il est usuel de considérer le rapport $\frac{R^2}{B}$ comme *facteur de qualité* (figure of merit) d'une installation destinée à la mesure d'activités très faibles[16],[17].

III. 3 - *Résultats de mesure pour le carbone 14.*

Nous donnons, à la figure 6, les spectres différentiels (nombre d'impulsions, dans une voie fixe de 10 volts dans le cas de la figure, en fonction



Spectres différentiels du C_{14} et du bruit de fond B correspondant.

Fig. 6.

du seuil de discrimination) du carbone 14 et du bruit de fond ; ces spectres ont été obtenus avec la cellule PNE 043 dans les conditions de rendement optimum.

On peut constater que, si on coupe ces spectres à un seuil d'environ 53 volts, on ne néglige que 3 à 5 % des impulsions dues au carbone 14 tandis que plus de 20 % des impulsions dues au bruit de fond sont éliminés ; on améliore donc ainsi le rapport signal/bruit.

Dans le tableau 1, sont consignés les résultats de mesures, obtenus, pour l'étalon C_{14}, avec le dispositif à coïncidence, en fonction du seuil de discrimination, simultanément modifié dans les chaînes analyseur et moniteur.

En plus des activités S mesurées, nous avons indiqué, dans le tableau 1, les diverses valeurs du rendement R du détecteur ainsi que celles des rapports $\frac{R}{B}$ et $\frac{R^2}{B}$.

TABLEAU 1

Résultats des mesures, pour le carbone 14, en fonction du seuil de discrimination

Conditions de mesures { Mesures en coïncidence, voie I : 50 volts
Température : 19,5° C

Seuil de discrimin. (volts)	*Tension optimum (volts)*		*Effet global G (c./min.) pr tens. opt.*	*Bruit de fond 10 B (c./10 min.)*	*Signal S (c./min.)*	*Rendement R (%)*	*Valeur relative de R*	*Valeur relative de B*	*Rapport $\frac{R}{B}$*	*Rapport $\frac{R^2}{B}$*
	PM I	*PM II*								
3	850	840	16.944	582	16.886	61.4	100	100	1.05	64.8
5	860	850	15.068	480	15.020	54.6	88.9	82.5	1.14	62.1
7	870	860	13.592	365	13.555	49.2	80.3	62.7	1.35	66.3
10	880	870	11.938	283	11.910	43.3	70.5	48.6	1.53	66.3
15	880	890	10.012	235	9.988	36.3	59.1	40.4	1.54	65.1
20	890	920	8.992	212	8.971	32.6	53.1	36.5	1.54	50.1

Dans le tableau 2, nous indiquons les résultats de mesures faites avec des gains différents des amplificateurs, soit 1.000 et 10.000, et deux seuils différents de discrimination, 3 volts et 10 volts, la diminution du gain de l'amplificateur étant compensée en élevant la haute tension appliquée aux photomultiplicateurs.

TABLEAU 2

Résultats des mesures, pour le carbone 14, pour deux gains différents des amplificateurs et deux seuils de discrimination différents.

Conditions des mesures :
- Voie : 50 volts — Température : 12° C — Blindage : néant
- Photomultiplicateur : E.M.I. 9514 S (sur moniteur et analyseur)
- Moniteur II : avec PM n° 6325, rapport $\frac{S}{B} = \frac{90}{5}$ — Analyseur I : avec PM n° 6406, rapport $\frac{S}{B} = \frac{90}{20}$

Gain	Seuil de discrimin. (volts)	Tension optimum (volts)		Rendement R (%)		Bruit de fond B (c./min.)		Rapport $\frac{R}{B}$		Rapport $\frac{R^2}{B}$	
		PM I	PM II	Coïnc.	Voie I 1 PM	Coïnc.	Voie I 1 PM				
10.000	3	740	840	64,7	66,5	61	120	1,06	0,56	68	37
1.000	3	920	1.080	69,8	71,5	75	132	0,96	0,57	65	39
10.000	10	760	880	47,1	49,0	37	61	1,28	0,80	60	39
1.000	10	900	1.080	53,0	57,1	45	74	1,18	0,77	63	44

On remarque, d'une part, que le bruit de fond est plus grand pour une T.H.T. plus élevée, ce qui correspond à une élévation du bruit de fond thermique, et, d'autre part, que le rendement est plus grand pour les hautes tensions plus élevées. Ceci est dû au fait que les tensions appliquées entre les dynodes (surtout les premières) des photomultiplicateurs, dans le cas du gain global 10.000, sont un peu faibles pour assurer une bonne collection des électrons issus de la photocathode.

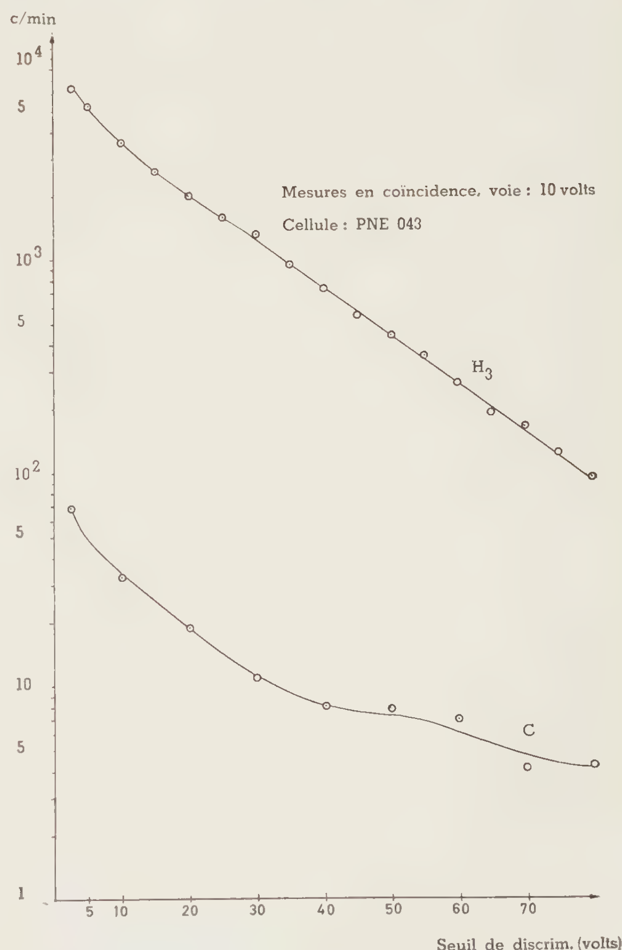
Le tableau 2 donne également les résultats des mesures effectuées dans les mêmes conditions, mais en « voie » c'est-à-dire sans coïncidence ; ce sont donc des résultats correspondant à l'utilisation d'un seul photomultiplicateur (*).

On constate une légère amélioration du rendement au prix d'un bruit de fond nettement plus élevé.

III. 4 - *Résultats de mesure pour le tritium.*

Nous donnons, à la figure 7, le spectre du tritium, obtenu avec notre installation, et, dans le tableau 3, divers résultats de mesures qui montrent les variations du rendement R, du bruit de fond B, des rapports $\frac{R}{B}$ et $\frac{R^2}{B}$, pour différentes valeurs du seuil de discrimination.

(*) Soulignons toutefois qu'aucun réflecteur n'a été placé sur la face opposée de la cellule ; l'emploi d'un réflecteur apporte une amélioration du rendement ; avec un réflecteur, nous avons obtenu, pour le C_{14}, un rendement de 73 %, avec un bruit de fond de 124 c./min.



Spectres différentiels du H_3 et du bruit de fond B correspondant.
Fig. 7.

TABLEAU 3

Résultats des mesures, pour le tritium, en fonction du seuil de discrimination.

Conditions des mesures:
- Mesures en coïncidence, voie I : 50 volts.
- Température : 10 à 15° C (refroidissement par eau de distribution).
- PM : E.M.I 9514 S, sélectionnés pour faible bruit de fond.
- T.H.T. ajustée pour le meilleur rendement.
- Gain : 10.000.

Seuil de discrimin.	Tension optimum (volts)		Bruit de fond 10 B (*)	Rendement R	Rapport $\frac{R}{B}$	Rapport $\frac{R^2}{B}$
(volts)	Pm I	PM II	(c/10 min.)	(%)		
3	2 × 515	2 × 510	1.329	25,4	0,191	4,85
»	»	2 × 510	1.439	25,8	0,179	4.62
»	»	2 × 550	1.591	25,9	0,163	4.20
»	»	2 × 570	1.489	26,4	0,177	4.67
»	»	2 × 590	1.309	26,4	0,201	5.31
»	»	2 × 610	1.690	27,0	0,160	4,29
»	»	2 × 630	1.589	27,3	0,171	4.67
»	»	2 × 650	1.705	26.8	0,157	4.18
5	2 × 535	2 × 530	1.464	22,3	0.153	3.39
»	»	2 × 550	1.332	23,8	0.179	4.24
»	»	2 × 570	1.408	23,7	0.168	3.98
»	»	2 × 590	1.418	23,5	0.165	3.88
»	»	2 × 610	1.517	24,5	0,161	3.94
»	»	2 × 630	1.455	24,4	0,167	4.07
»	»	2 × 650	1.419	24,8	0,174	4.32
7	2 × 535	2 × 530	1.012	18,1	0.179	3,24
»	»	2 × 550	1.234	20,9	0.170	3.53
»	»	2 × 570	1.261	21,4	0.170	3,62
»	»	2 × 590	1.203	21,7	0,181	3.91
»	»	2 × 610	1.338	22.0	0.164	3.61
»	»	2 × 630	1.302	22.3	0.171	3.81
»	»	2 × 650	1.341	22,4	0.167	3,74
10	2 × 540	2 × 550	1.022	17.8	0.174	3.10
»	»	2 × 570	1.090	18,4	0.168	3.09
»	»	2 × 590	1.073	19.0	0.177	3.36
»	»	2 × 610	1.119	19,5	0.174	3.39
»	»	2 × 630	1.185	18,8	0.158	2.95
»	»	2 × 650	1.159	18.8	0,162	3,05
15	2 × 550	2 × 550	891	13,9	0.156	2,17
»	»	2 × 570	937	14.9	0,158	2.35
»	»	2 × 590	975	15,4	0,157	2,42
»	»	2 × 610	1.023	15,8	0,154	2,43
»	»	2 × 630	1.080	16,4	0,151	2,48
»	»	2 × 650	1.158	16,3	0,140	2,28
20	2 × 560	2 × 550	1.046			
»	»	2 × 570	1.574	12,3	0,078	0,96
»	»	2 × 590	2.118	13,0	0,061	0,79
»	»	2 × 610	1.915	13,7	0,071	0,97
»	»	2 × 630	2.982	14,0	0,047	0,64
»	»	2 × 650	2.239	14.3	0,064	0,90

(*) Le cellule est rincée cinq fois au benzène puis trois fois au toluène avant d'y verser les 5 cm³ de liquide scintillant pour mesurer le bruit de fond.

Avec un seul photomultiplicateur (donc sans coïncidence), on atteint un rendement de 50 % pour le tritium, mais avec un bruit de fond de l'ordre de 40 c./sec.

III. 5 - *Résultats de mesures avec la cellule de 50 cm³.*

Nous donnons, au tableau 4 ci-contre, les résultats, obtenus pour le carbone 14 et le tritium, en utilisant une cellule de 50 cm³ de capacité utile, plutôt que celle de 5 cm³.

On constate que si les rendements n'ont guère changé, un blindage s'avère nécessaire car la quantité assez importante de liquide scintillant mise en jeu entraîne une contribution plus appréciable du rayonnement cosmique au bruit de fond.

TABLEAU 4

Résultats de mesures effectuées avec la cellule à liquide scintillant, de 50 cm³

Isotope	*Rendement R (%)*	*Bruit de fond B (c./min.)*	
		Sans blindage	*Avec blindage de 6 cm de Pb*
C_{14}	70,2	358	157
H_3	25,5	172	98

IV. FACTEURS AFFECTANT LE RENDEMENT

Parmi les facteurs physiques qui conditionnent le rendement, on peut citer : la température, les remplissages successifs de la cellule, la transmission de la lumière et, comme dit plus haut, la composition du liquide scintillant.

Avant de rapporter ici les résultats de nos essais relatifs à l'influence de ces divers facteurs, examinons d'abord l'incidence que peut avoir, sur les résultats des mesures, le choix du photomultiplicateur.

IV. 1 - *Influence des photomultiplicateurs.*

Nous avons effectué des mesures de comparaison sur divers types de photomultiplicateurs aux points de vue du rendement et du bruit de fond.

IV.1.1. — **Mesures de référence.**

Les mesures de référence ont été faites avec des photomultiplicateurs E.M.I. 9514 S sélectionnés d'après leur rapport signal/bruit (avec tritium) tel qu'indiqué par le fabricant (*).

Le montage à coïncidence a été utilisé ; la température des essais était celle de l'eau de distribution.

On a obtenu, pour deux tubes de rapport $\frac{S}{B} = \frac{90}{5}$, un rendement de 28 % pour le tritium, avec un bruit de fond de 116 c./min.

IV.1.2. — **Mesures de comparaison.**

Le photomultiplicateur à essayer est placé en position analyseur, les conditions optima pour la détection du tritium étant alors déterminées. Comme photomultiplicateur-moniteur, un 9514 S, de $\frac{S}{B} = \frac{90}{5}$, est maintenu.

(*) Le constructeur fournit, sur demande, un chiffre relatif : rendement tritium/bruit thermique. Ce chiffre varie, en général, entre $\frac{90}{20}$, pour les tubes les moins bons, et $\frac{90}{5}$, pour les meilleurs [19] [21].

Les résultats de la comparaison de divers types de photomultiplicateurs sont consignés dans le tableau 5.

TABLEAU 5

Comparaison de divers types de tubes photomultiplicateurs.

Conditions des mesures:
- Mesures en coïncidence, voie : 50 volts
- Refroidissement par eau de distribution
- Seuil de discrimination : 3 volts
- Gain : 10.000

Type PM ANALYSEUR	*Type PM MONITEUR*	*Rendement maximum Tritium (%)*	*T.H.T. (volts)*	*Tempér. (°C)*	*Bruit de fond (c./min.)*				
					Liquide scintillant			*Toluène*	*Encre*
					Coïnc.	*Voie*	*Surplus*	*Coïnc.*	*Coïnc.*
E.M.I. 9514 S n° 6419 $\frac{S}{B} = \frac{90}{5}$	E.M.I. 9514 S, n° 6325, $\frac{S}{B} = \frac{90}{5}$ T.H.T.: 1.020 V. Surplus bruit de fond : ∼ 2.000 à 5.000 c./min.	28,2	1.020	13	116	2.100	130	130	2,5
E.M.I. 9514 S n° 6406 $\frac{S}{B} = \frac{90}{20}$	»	27,1	940	13	133	29.616	224	154	7
E.M.I. 9524 S n° 6274	»	8,3	960	13	75	7.490	515	73	4
E.M.I. 9558 n° 5214 (trialcalin)	»	23,5	960	12	136	14.960	246	151	6
Dumont K 1856	»	24,4	1.600	15	205	412.776	54.092	216	128
Philips 56 AVP n° 2289	»	21,1	1.520	13	176	63.100	244	194	40
Philips 56 AVP n° 2217	»	16,4	1.560	13	142	14.015	155	133	16

Les cinq dernières colonnes de ce tableau sont relatives aux mesures du bruit de fond, sans blindage, effectuées respectivement dans les conditions suivantes :

a) bruit de fond en coïncidence ,avec liquide scintillant, donc dans les conditions de mesure du tritium ;

b) bruit de fond, avec liquide scintillant, dans la voie d'analyse ;

c) bruit de fond, avec liquide scintillant, en surplus, c'est-à-dire constitué des impulsions dont l'amplitude dépasse le seuil supérieur de 53 volts ;

d) bruit de fond en coïncidence, la cellule étant remplie de toluène ; on constate que, dans la plupart des cas, ce bruit de fond est supérieur à celui observé avec le liquide scintillant, ce qui implique que la contribution de celui-ci au bruit de fond total est minime ;

e) bruit de fond en coïncidence, la cellule étant remplie d'un liquide opaque (de l'encre, par exemple) ; les deux photomultiplicateurs ne se voyant pas, le bruit de fond constaté est donc uniquement dû aux coïncidences fortuites (voir § V).

On peut tirer du tableau 5 les conclusions suivantes concernant les différents photomultiplicateurs essayés :

— le E.M.I. 9514 S, à 13 étages et à photocathode, de 2" de diamètre, traitée pour un faible bruit de fond thermique, donne les meilleurs résultats tant au point de vue du rendement qu'à celui du bruit de fond ;

— un E.M.I. 9514 S, sélectionné pour un mauvais rapport signal/bruit $(\frac{S}{B} = \frac{90}{20})$, est encore utilisable face à un photomultiplicateur de $\frac{S}{B} = \frac{90}{5}$; mais l'emploi de deux photomultiplicateurs, de $\frac{S}{B} = \frac{90}{20}$, donne lieu à un accroissement trop important du bruit de fond thermique ;

— le E.M.I. 9524 S, à photocathode de 1" de diamètre seulement, est mal adapté à notre cellule, ce qui explique, tout au moins en partie, le faible rendement obtenu pour le tritium ; ce type de tube n'est pas utilisable dans notre installation ;

— le E.M.I. 9558, à 11 étages et à photocathode trialcaline de 2", donne des résultats médiocres malgré le haut rendement photoélectrique de ce type de cathode, joint à une émission thermique faible ; cela s'explique par la courbe de réponse spectrale de ce photomultiplicateur, qui n'est pas bien adaptée à l'émission lumineuse du liquide scintillant.

— le tube Dumont K 1856, qui est une variante à faible bruit de fond thermique du 6292, est cependant inutilisable dans nos conditions de température, de gain et de temps de résolution de coïncidence ($\sim$ 5 μsec), l'émission thermique devenant prohibitive.

— le tube Philips 56 AVP présente un bruit de fond thermique assez élevé et un rendement tritium bas ; nous nous expliquons difficilement ce rendement inférieur ; peut-être est-il dû à un choix non optimum des tensions des électrodes auxiliaires de focalisation.

Remarque: Nous n'avons pu mesurer avec précision l'influence sur le rendement, de la sensibilité photoélectrique des cathodes des photomultiplicateurs ; nous indiquons, dans le tableau 6, les résultats obtenus, à ce propos, par BOYCE et CAMERON[18].

TABLEAU 6

Influence de la sensibilité de la photocathode des photomultiplicateurs sur le rendement maximum, pour le tritium. (d'après BOYCE et CAMERON[16])

Conditions des mesures: Comptage avec un seul P.M. ; Types de PM : E.M.I. 9514 S et 6255 S (*)

Sensibilité de la photocathode (μA/lumen)	*Rendement maximum (%)*
32	55
38	58
40	60
42	57
45	64
56	64
58	64
65	64
80	66
83	65

(*) Le tube 6255 est semblable au tube 9514, mais il est pourvu d'une fenêtre en quartz.

On constate une augmentation légère, mais non linéaire, du rendement avec la sensibilité de la photocathode.

Nous allons maintenant passer à l'examen des divers facteurs physiques qui conditionnent le rendement.

IV. 2 - *Influence des facteurs physiques.*

IV.2.1 — Effet de la température.

Nous avons constaté que le rendement de la mesure augmente légèrement lorsque la température baisse ; des résultats sont donnés dans le tableau 7.

TABLEAU 7

Influence de la température sur le rendement, pour le tritium.

Mesures en coïncidence

Température (°C)	*Rendement (%)*
21,5	25,8
11,5	26,4
0,5	28,2

IV.2.2 — Effet des remplissages successifs de la cellule — Reproductibilité.

Lorsqu'on remplit la cellule, un millilitre à la fois, on constate que le premier millilitre est compté avec un rendement d'environ 15 % inférieur à celui avec lequel sont comptés les millilitres suivants qui, du second au cinquième, apportent chacun la même contribution au comptage global.

D'autre part, on a effectué, avec grand soin, six remplissages successifs de 5 millilitres ; on a observé que la différence entre les six résultats obtenus donne lieu à une erreur standard de 0,65 %. Comme l'erreur purement statistique de la mesure répétée sur un même échantillon (sans vidange) est 0,37 %, la différence entre les deux erreurs, soit 0,28 %, représente la reproductibilité que l'on peut atteindre pour des mesures successives d'échantillons différents.

IV.2.3 — Effet de la transmission de lumière.

La forme cylindrique axiale, adoptée pour notre cellule, est idéale du point de vue de l'extraction de la lumière qui y est produite[13,b], à condition d'avoir un excellent couplage optique et des guides lumineux à flancs réfléchissants pour les grandes dimensions.

Nous avons effectué avec cette cellule diverses mesures destinées à déterminer l'influence du couplage optique (fig. 8,a).

Aux fins de comparaison, nous avons également réalisé des essais avec une fiole cylindrique en quartz simplement placée entre les deux photomultiplicateurs, sans contact avec ces derniers (fig. 8,b).

Les divers résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 8. Les rendements ne sont donnés que pour le tritium ; le rendement pour le carbone 14 est, vu l'énergie plus élevée du rayonnement que celui-ci émet, moins sensible au couplage optique.

TABLEAU 8

Influence du couplage optique entre la cellule et les photomultiplicateurs sur le rendement, pour le tritium.

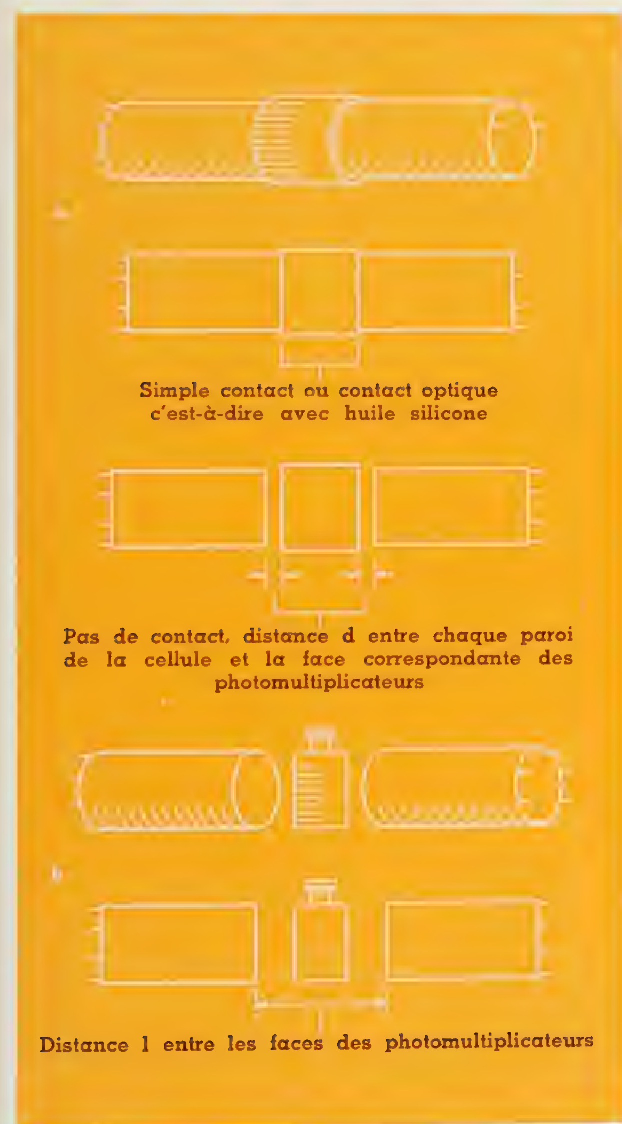
Mesures en coïncidence

a) *Mesures avec cellule*

Distance d des PM à la cellule (mm)	*Rendement (%)*
10	12,1
5	14,7
2	14,9
0	15,7
0 (avec graisse silicone)	24,5
0 (avec graisse silicone et pression accrue des PM contre la cellule)	30,0

b) *Mesures avec fioles en quartz*
(diam. : 27-29 mm - contenance : 10 ml)
placées entre les deux photomultiplicateurs.

distance l entre les deux PM (mm)	*Rendement (%)*
48,5	14,1
39	18,2
35	18,7



Modes de placement de la cellule (a) et de la fiole (b) entre les photomultiplicateurs.

Fig. 8.

On constate que le rendement est sensiblement amélioré par la présence du joint optique réalisé par de l'huile silicone de très haute viscosité ; en l'absence d'un tel joint, la lumière qui atteint les parois de la cellule sous un angle d'incidence supérieur à l'angle limite est, en effet, totalement réfléchie à l'intérieur de la cellule et n'atteint donc pas le photomultiplicateur. Par ailleurs, on remarque que le rendement est encore accru si les photomultiplicateurs sont appliqués contre la cellule avec une pression suffisante.

Le rendement meilleur obtenu lorsqu'on utilise une fiole plutôt qu'une cellule sans couplage optique résulte du fait que, dans le cas de la fiole, toute lumière issue du liquide scintillant se trouvant dans la région centrale du récipient, atteint les parois de ce dernier sous un angle d'incidence très faible et est donc toujours transmise. Ce rendement reste, toutefois, nettement inférieur à celui que l'on observe pour le meilleur couplage optique car la lumière, provenant des régions périphériques de la fiole, peut aussi subir des phénomènes successifs de réflexion totale sur sa paroi latérale, restant ainsi à l'intérieur de la fiole ; de plus, ces régions périphériques contenant plus de liquide scintillant que la partie centrale, c'est de là qu'est émise la plus grande partie de la lumière.

Signalons enfin que le bruit de fond est plus faible quand le couplage optique réalisé est moins bon ; l'explication de ce fait sera donnée plus loin.

IV.2.4 — Effet de la composition du liquide scintillant.

Si le couplage optique a une importance plus grande pour le tritium que pour le carbone 14, c'est que le spectre énergétique du premier comprend plus de composantes qui n'engendrent qu'un faible nombre de photons de fluorescence. L'effet du couplage optique est donc plus marqué dans le cas où l'on compte des produits tritiés dans des solutions scintillantes de moindre rendement.

Tous les résultats cités jusqu'ici proviennent de mesures effectuées avec des étalons donnant un maximum de rendement dans les solutions scintillantes.

Mais, en pratique, de nombreux produits radioactifs, que l'on désire mesurer, entraînent une perte de rendement luminescent (« *quenching* ») des solutions scintillantes. C'est le cas, notamment, de l'eau tritiée.

Nous avons fait des mesures comparatives de solutions scintillantes présentant un effet de « *quenching* » croissant :

— solution optima d'étalon tritié en solution scintillante à base de toluène ;

— étalon d'eau tritiée en solution scintillante à base de dioxane et naphtalène ;
— étalon d'eau tritiée en solution scintillante à base de toluène et méthanol.

Les expériences ont été réalisées, d'une part, en employant la cellule PNE, avec un bon couplage optique, et, d'autre part, avec une très bonne installation utilisant des fioles en verre entre les deux photomultiplicateurs.

Les résultats de ces mesures, consignés dans le tableau 9, confirment l'importance d'un bon couplage optique quand on opère sur des solutions de rendement plus bas.

TABLEAU 9

Influence du *quenching* sur le rendement, pour des solutions tritiées.

Dispositif de mesure	*Rendement (%)*		
	Etalon tritié en sol. scint. toluène	*Etal. eau tritiée en sol. scint. dioxane-naphtalène*	*Etal. eau tritiée en sol. scint. toluène-méthanol*
Cellule PNE	27,7	22,0	7,7
Fioles en verre	22,0	12,0	4,4

V. ETUDE DU BRUIT DE FOND

Si, comme nous l'avons vu, il est essentiel d'avoir un rendement élevé pour la détection d'émetteurs bêta de faible énergie, tels que le tritium, il est également important de réduire au minimum le bruit de fond.

Examinons les différentes causes du bruit de fond qui interviennent dans les mesures avec scintillateurs liquides.

V. 1 - *Bruit de fond thermique des photomultiplicateurs.*

La nature du bruit de fond thermique des photomultiplicateurs a été expliquée dans notre précédente note[1] ; ce bruit de fond, qui peut être très élevé pour certains types de photomultiplicateurs (voir tableau 5), diminue avec la température.

Nous donnons, à la figure 9, un exemple de l'effet de la température sur le bruit de fond thermique d'un photomultiplicateur.

Aussi de nombreux expérimentateurs[13],[13,c],[24] ont-ils eu recours au refroidissement de leurs installations pour réduire ce bruit de fond thermique.

Mais la technique de fabrication des photomultiplicateurs est en progrès constant[19],[20],[21] et il est maintenant possible de disposer de tubes utilisables à la température ordinaire, avec un dispositif à coïncidence relativement lent. Certains tubes peuvent même être employés sans dispositif à coïncidence, à la température ordinaire et pour le tritium[21], mais il semble qu'une sélection sévère soit encore nécessaire.

Nous avons adopté, dans notre installation, des tubes E.M.I. 9514 S, sélectionnés au point de vue du bruit de fond thermique, pour la mesure du tritium. Pour les comptages du tritium dans l'appareil M.B.L.E, il est à conseiller d'utiliser des tubes pour lesquels le rapport rendement tritium/bruit thermique est supérieur à 90/12. Remarquons que le nombre d'impulsions de bruit de fond thermique n'est pas proportionnel au courant noir[21].

V. 2 - *Bruit de fond de la cellule PNE 043.*

Nous avons tenté d'analyser les différentes composantes du bruit de fond de notre installation.

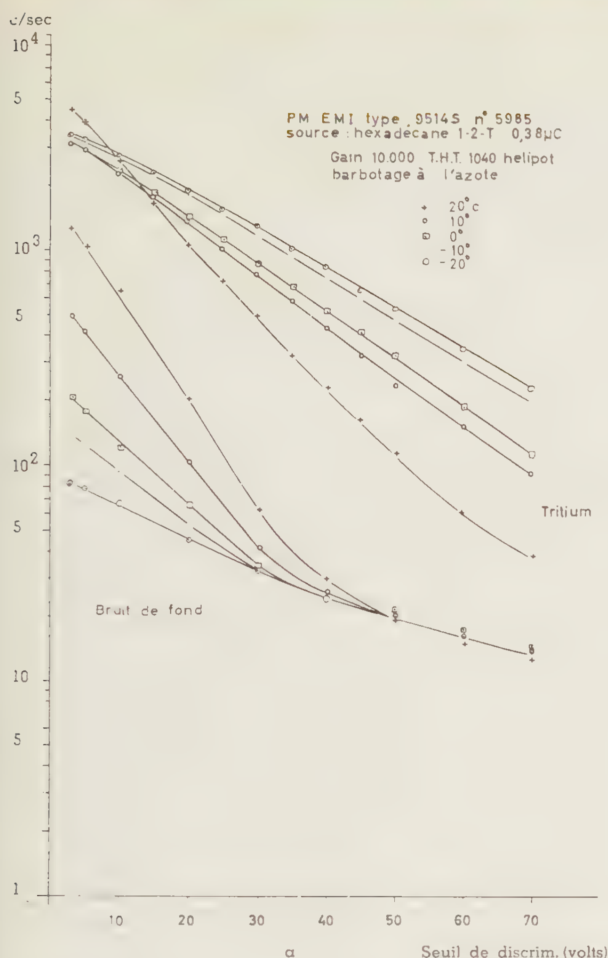
Les résultats de nos mesures sont donnés dans le tableau 10 ; il s'agit du bruit de fond, en coïncidence, dans les conditions usuelles de mesure du tritium.

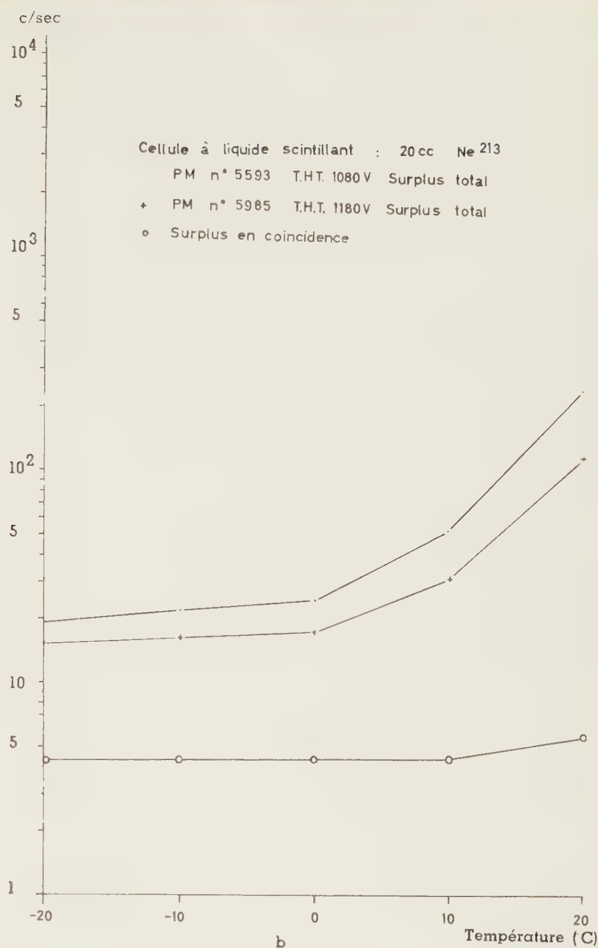
TABLEAU 10

Analyse du bruit de fond de la cellule PNE 043.

Conditions des mesures :
- Mesures en coïncidence, voie : 50 volts.
- Température : 13°C (refroidissement par circulation d'eau).
- PM : deux E.M.I. 9514 S (90/5).
- T.H.T. : 1020 volts pour les deux PM (correspondant au rendement optimum pour le tritium).
- Seuil de discrimination : 3 volts.
- Gain : 10.000.

Nature du contenu de la cellule	*Bruit de fond (c./min.)*	
	Sans blindage	*Avec blindage de Pb (environ 10 cm)*
5 cm³ liquide scintillant	106 ± 5	69 ± 4
5 cm³ toluène	131 ± 5	89 ± 4
vide	67 ± 4	49 ± 3
5 cm³ encre	2,6 ± 0,7	2,2 ± 0,6
vide, sans guides en quartz	46 ± 10	—





a) Spectre intégral du tritium et bruit de fond, à diverses températures.

b) Effet de la température sur le bruit de fond.
(La cellule utilisée n'est pas du type PNE 043, mais est une cellule prototype dont le bruit de fond est très élevé).

Fig. 9.

Les remarques suivantes s'imposent :

1. *Bruit de fond thermique.*

Lorsque la cellule est remplie d'encre, seul le bruit de fond thermique intervient.

La seule contribution est donc celle des coïncidences fortuites entre les bruits de fond thermiques des deux photomultiplicateurs.

Cette contribution est négligeable, même à la température ordinaire, pour les tubes 9514 S avec un rapport rendement tritium/bruit thermique égal à 90/5.

2. *Bruit de fond résiduel.*

Il existe une composante de bruit de fond due à des scintillations dans les photomultiplicateurs eux-mêmes, qui sont vues par les deux photocathodes. En effet, des coïncidences sont enregistrées lorsque les photocathodes se voient.

Nous reviendrons plus loin sur la nature exacte de ces scintillations.

Cette composante est d'autant plus marquée que la transmission de lumière entre les photomultiplicateurs est meilleure. C'est ainsi que le

bruit de fond est plus élevé lorsque la cellule est remplie de toluène plutôt que de liquide scintillant, celui-ci absorbant plus de lumière.

Il est malaisé de déterminer si la diminution du bruit de fond, observée lorsqu'on n'utilise pas les guides en quartz, est entièrement due à la suppression de la contribution de ces derniers au bruit de fond ou bien si elle provient en partie d'une moins bonne transmission de lumière.

La composante du bruit de fond, due aux interactions entre les photomultiplicateurs, pourrait être réduite en rendant la transmission de lumière moins bonne, mais ce serait au détriment du rendement de la cellule.

3. *Effet du blindage.*

L'effet du blindage, sans être très important, est surtout sensible, comme on le voit dans le tableau 11, pour la cellule avec liquide scintillant.

TABLEAU 11

Effet du blindage sur le bruit de fond

Nature du contenu de la cellule	*Réduction relative du bruit de fond, due au blindage (%)*
liquide scintillant	35
toluène	32
vide	26
encre	~ 16

Un blindage de 10 cm de plomb réduit le bruit de fond de 30 % au moins; cette réduction serait plus importante pour une cellule de volume plus grand.

4. *Bruit de fond dû au liquide scintillant.*

La contribution au bruit de fond de 5 cm^3 de liquide scintillant est faible.

Nous tentons de la préciser ci-dessous.

V. 3 - *Contribution du rayonnement parasite ambiant et du rayonnement cosmique.*

Nous pouvons évaluer la contribution, au bruit de fond, du scintillateur lui-même, d'après des mesures faites avec des fioles placées entre deux photomultiplicateurs ; nous trouvons environ 4 à 10 impulsions par minute et par cm^3 de liquide scintillant, dans le spectre du tritium, sans blindage.

Un blindage de plomb de 5 cm réduit ce taux de comptage au quart de sa valeur.

Il ressort de ces données qu'un blindage est important pour des cellules de grand volume.

Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux de Boyce et Cameron[18]. Ces auteurs, ainsi que Kaufman[17] et ses collaborateurs ont, en outre, essayé de réduire le bruit de fond à l'aide de détecteurs placés en anticoïncidence(*), aux fins de supprimer l'incidence des composantes dures du rayonnement cosmique. La réduction obtenue n'est que de 2 à 5 impulsions par minute ; ce résultat médiocre s'explique par le fait que les impulsions dues aux mésons sont le plus souvent d'amplitude trop grande pour être comptées dans la voie du tritium et sont donc rejetées par le seuil supérieur.

Un tel dispositif aurait un meilleur rendement dans le cas du comptage de carbone 14, le spectre des rayons β émis par ce dernier s'étendant sur une gamme d'énergie plus grande. Ceci est d'ailleurs confirmé par des mesures d'anticoïncidence avec plastique scintillant, placé d'un côté de la cellule, tel que dans le dispositif de la figure 10.

V. 4 - *Nature du bruit de fond résiduel.*

Nous avons dit plus haut qu'il existe une composante résiduelle du bruit de fond, due à des scintillations dans les photomultiplicateurs, qui sont observées en coïncidence, et cette composante est d'autant plus importante que le couplage optique est meilleur.

Aux figures 11,a et 11,b sont respectivement représentés le spectre du bruit de fond, avec du toluène dans la cellule, et la courbe montrant l'influence de la haute tension des photomultiplicateurs sur ce bruit de fond. On constate que le maximum apparaît pour une valeur de la T.H.T., légè-

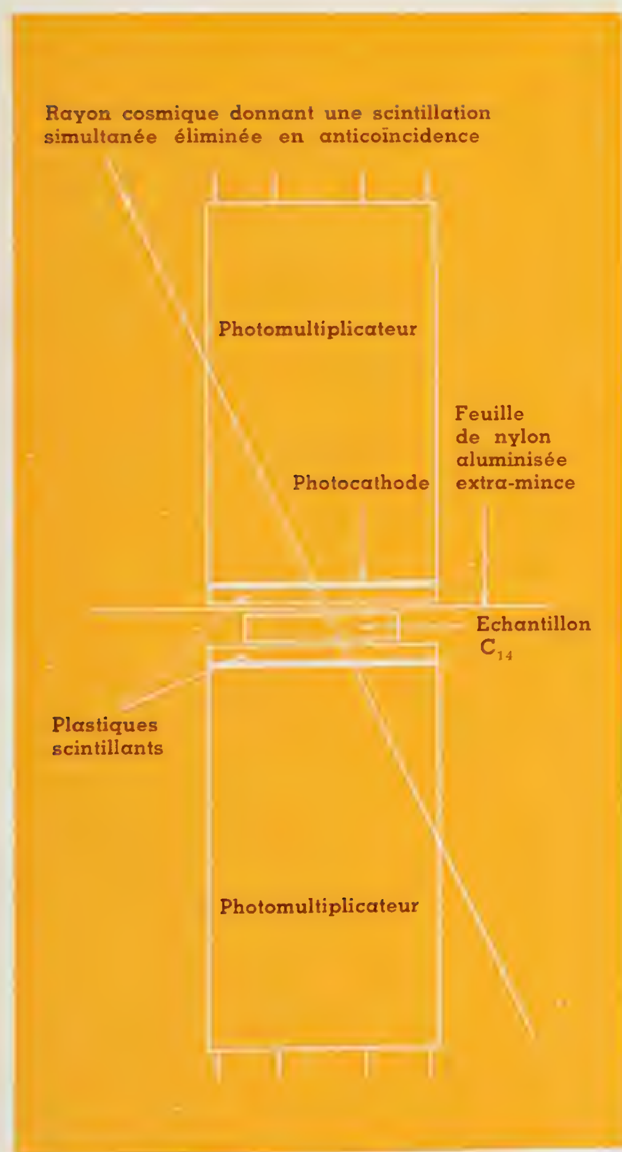
(*) Le principe de réduction du bruit de fond par dispositifs à anticoïncidence a été exposé, notamment, dans ces colonnes [22].

rement plus élevée que celle pour laquelle se produit le maximum pour le tritium (fig. 5, d).

D'après les résultats expérimentaux précédents, on peut estimer cette composante résiduelle du bruit de fond.

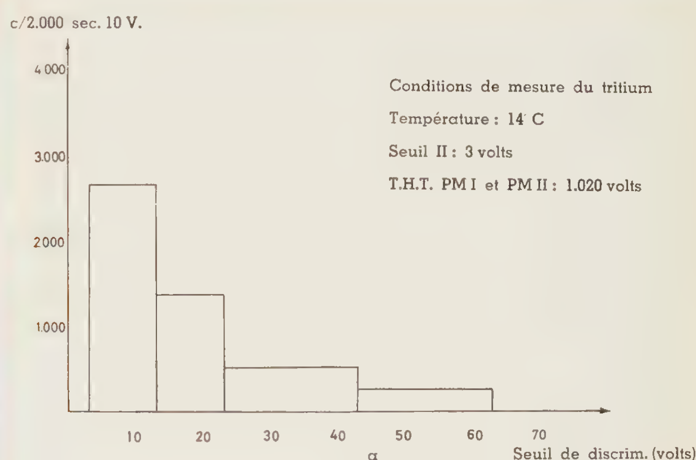
Nous avons vu, en effet, que la contribution du liquide scintillant au bruit de fond est de 4 à 10 coups par minute et par cm^3 ; elle est donc de l'ordre de 35 coups par minute pour 5 cm^3 de ce liquide (contenu de la cellule) ; elle est réduite, par un blindage de 10 cm de plomb, à environ 7 coups par minute. Or, le tableau 10 montre que, lorsque la cellule est remplie de liquide scintillant, le bruit de fond est, sans blindage, de (106 ± 5) coups par minute et, avec blindage, de (69 ± 4) coups par minute. La différence entre ces deux nombres exprime donc la diminution de la contribution du liquide scintillant lui-même au bruit de fond. Des 69 coups par minute restants, 7 environ sont encore dus au scintillateur et aux coïncidences fortuites. Le solde, soit à peu près 60 coups par minute, peut être considéré comme constituant la contribution des scintillations dans les photomultiplicateurs au bruit de fond.

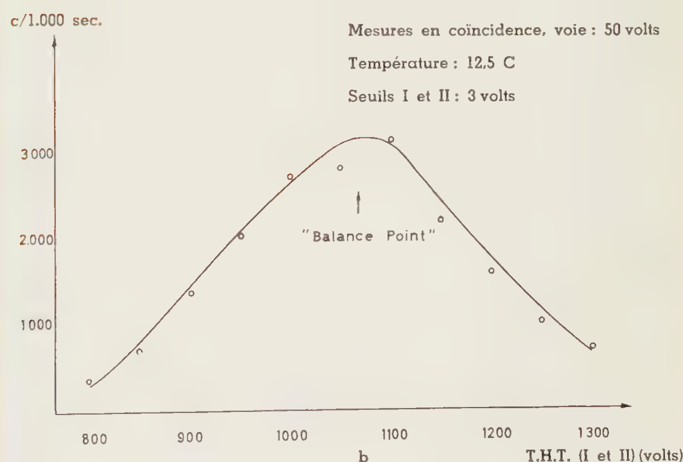
Lorsque la cellule est remplie de toluène, le bruit de fond total est de l'ordre de 130 coups par minute dont environ 40, éliminés par un blindage



Dispositif à anticoïncidence.

Fig. 10.





a) Spectre du bruit de fond, la cellule étant remplie de toluène.

b) Effet de la T.H.T. des photomultiplicateurs sur ce bruit de fond.

Fig. 11.

de 10 cm de plomb, sont attribuables à des radiations extérieures qui provoquent, par effet Čerenkov par exemple, des scintillations dans le verre des photomultiplicateurs ou dans les matériaux de la cellule.

Dans ce cas, on a donc une composante résiduelle de 90 coups par minute, au lieu de 60 lorsque la cellule est remplie de liquide scintillant ; cette augmentation peut s'expliquer par le fait que ce dernier transmet moins bien la lumière que le toluène.

On a longtemps considéré[24] le bruit résiduel comme dû à des effets de fonctionnement des photomultiplicateurs, tels que l'ionisation et l'excitation des gaz résiduels, le « feedback » d'ions positifs provoquant l'émission d'électrons secondaires, etc...

Des travaux récents[17],[18],[21] ont cependant démontré que ces phénomènes ne pouvaient expliquer, tout au plus, que quelques coups par minute et que la présence de potassium 40 dans le verre des photomultiplicateurs, particulièrement des photocathodes, était responsable de la grande part de l'effet constaté. Le potassium 40 émet des particules β^- de haute énergie qui induisent, par effet Čerenkov, dans le verre même des photomultiplicateurs, des scintillations enregistrables par les photocathodes. Cette fluorescence du verre, d'ailleurs faible comparée à celle d'un scintillateur, est prouvée en irradiant directement le photomultiplicateur avec une source de Sr_{90} ou même de C_{14}. Les impulsions tombent dans la gamme d'amplitude du tritium.

L'utilisation de photomultiplicateurs à fenêtre de quartz (donc sans K_{40}) réduit effectivement le bruit de fond résiduel ; nous donnons, dans le tableau 12, les résultats de Boyce et Cameron[18] ; la réduction de 70 coups par minute qu'ils constatent, avec des photomultiplicateurs à fenêtre de quartz (la mesure est faite avec les deux photomultiplicateurs accolés et avec joint optique, donc sans cellule) est confirmée par les résultats de Kaufman et ses collaborateurs[17] qui ont obtenu une réduction de l'ordre de 50 coups par minute mais avec la cellule de comptage en place.

TABLEAU 12

Analyse du bruit de fond de deux photomultiplicateurs placés face à face avec couplage optique (mais sans cellule de mesure).
(d'après Boyce et Cameron[18])

Conditions des mesures { Mesures en coïncidence. Conditions de mesure du tritium.

Cause du bruit de fond	*Contribution au bruit de fond (c./min.)*	
	2 tubes E.M.I. 9514 S	*2 tubes E.M.I. 6255 S (fenêtre en quartz)*
Radiations parasites ambiantes et composantes peu pénétrantes du rayonnement cosmique (supprimées par 10 cm de Pb)	28 ± 2	22 ± 2
Radiations dues à une contamination du plomb (supprimées par 2,5 cm de Hg)	0 ± 2	0 ± 2
Rayons cosmiques durs (supprimés par anneau anticoïncidence)	7 ± 1	6 ± 2
Contamination des fenêtres des photomultiplicateurs	70 ± 4	0 ± 2
Contamination des matériaux du compteur, radiations extérieures subsistant et, peut-être, fonctionnement des tubes	25 ± 5	24 ± 3

Nous avons vérifié ces résultats, mais ne disposant, à la date de mise sous presse de cette note, que d'un seul photomultiplicateur à fenêtre en quartz (E.M.I. 6255 S), nos mesures ne donnent donc qu'une diminution de moitié, à peu près, de l'effet du potassium 40.

Ces mesures sont rassemblées dans le tableau 13.

TABLEAU 13

Mesures de bruits de fond

(Comparaison de 2 E.M.I. 9514 S avec 1 E.M.I. 6255 S + 1 E.M.I. 9514 S)

Conditions des mesures:
- Mesures en coïncidence, voie : 50 volts.
- Refroidissement par eau de distribution.
- T.H.T. : réglée pour rendement optimum.

Nature du contenu de la cellule	*Conditions de blindage*	*Corps mesuré*	*Bruit de fond (c./min.)*		
			2 E.M.I. 9514 S	*1 E.M.I. 6255 S 1 E.M.I. 9514 S*	*Différence attribuable au K_{40}*
Liquide scintillant	Sans blindage	H_3	137	98	39
		C_{14}	81	69	12
	6 cm de Pb	H_3	99	58	41
		C_{14}	46	39	7
Toluène (meilleure transmission de la lumière)	Sans blindage	H_3	164	98	66
		C_{14}	55	42	13
	6 cm de Pb	H_3	117	79	38
		C_{14}	41	25	16

N.B. Dans tous les cas, les coïncidences fortuites dues au bruit de fond thermique des photomultiplicateurs sont négligeables.

VI. LES SCINTILLATEURS LIQUIDES

Un exposé général concernant les scintillateurs liquides sort du cadre de cette note d'autant plus que la technique basée sur leur emploi est en constante évolution.

Aussi, prions-nous nos lecteurs de se référer à la bibliographie [2],[13],[23] s'ils désirent compléter les quelques informations que nous donnons ci-après.

Un scintillateur liquide est, en général, un mélange à trois composants.

La particule β^- incidente dissipe son énergie dans le solvant sous forme d'une énergie d'excitation de ce dernier. Celle-ci est transférée, avec un rendement de l'ordre de 3 %, au premier corps dissous qui émet de la lumière de longueur d'onde comprise entre 3.500 et 4.000 Å. Comme cette

longueur d'onde tombe généralement en dehors de la courbe de réponse spectrale des photomultiplicateurs, on ajoute, au mélange initial, un second corps auquel l'énergie du premier se transmet avec un rendement voisin de l'unité ; la longueur d'onde de la lumière émise, étant alors de 4.200 à 4.800 Å, est adaptée à la réponse spectrale des photomultiplicateurs.

Lorsque la cellule et les fenêtres des photomultiplicateurs sont en quartz, la courbe de réponse des photocathodes s'étend jusqu'à des longueurs d'onde suffisamment courtes pour qu'il soit possible de se passer de la dissolution du second corps scintillant (« wave-length shifter »), ce qui améliore légèrement le rendement des mesures.

Les solvants les plus utilisés sont le toluène et le p-dioxane additionné de naphtalène.

Les composés dissous primaires de la solution, les plus utilisés, sont le p-terphényl (TP), le 2,5-diphényloxazole (PPO) et le 2-(4-biphénylyl)-5-phényl-1,3,4-oxadiazole (PBD).

Comme composé secondaire, on utilise le plus souvent le 2,5-p-phénylène-bis (5-phényloxazole) (POPOP) et le 9,10-diphénylanthracène.

Voici quelques données pratiques relatives aux scintillateurs liquides.

1°) Diverses firmes fournissent des solutions scintillantes prêtes à l'emploi, comme, par exemple NE 213 de Nuclear Enterprises, Ltd.

2°) Un des mélanges les plus utilisés est le suivant: 4 g de PPO et 100 mg de POPOP dissous dans du toluène, du dioxane ou dans un mélange des deux, de manière à obtenir un litre de solution. Le meilleur rendement est obtenu avec du toluène pur ; il dépasse 25 à 30 % pour le tritium, dans l'appareil M.B.L.E.

3°) Au mélange précédent, on peut ajouter de l'éthanol ou du méthanol, mais le rendement diminue ; on peut le relever par addition de naphtalène. Une formule est, par exemple :

4 g PPO
100 mg POPOP
50 g naphtalène
400 ml toluène
400 ml dioxane
100 ml éthanol

4°) Pour pouvoir effectuer des mesures sur une quantité maximum d'eau, tout en gardant un rendement acceptable, il faut utiliser du dioxane comme solvant ; le rendement est aussi accru par addition de naphtalène. Une formule intéressante est, notamment :

10 g PPO
250 mg POPOP
100 g naphtalène
1 l dioxane

Ce mélange est capable d'absorber 1/5 de son volume d'eau sans précipiter le naphtalène. Le rendement est encore de 10 % pour le tritium.

Il faut tenir compte, dans le refroidissement de la cellule, que le p-dioxane pur gèle à 12° C.

5°) L'emploi d'hyamine (OH) permet de dissoudre, dans le toluène, des substances qui possèdent des fonctions acides comme les acides aminés, les nucléotides, etc... Le résidu sec est dissous dans une solution méthanolique N d'hyamine 10X sous la forme basique. On ajoute ensuite PPO et POPOP en solution dans le toluène. L'addition de naphtalène peut encore améliorer le rendement.

L'hyamine (OH) permet également la dissolution des macromolécules comme les protéines et les acides nucléiques. Il faut chauffer le mélange à 60° C jusqu'à la digestion totale avant de diluer avec la solution de toluène.

On adoptera l'une ou l'autre formule suivant la solubilité de la substance dont on désire mesurer la radioactivité. La mesure n'a de sens que si tout est parfaitement dissous et si l'on se trouve dans un système homogène où l'autoabsorption ne joue aucun rôle.

Ainsi, la formule signalée en 4°), qui convient pour de l'eau pure (tritiée par exemple), n'est pas nécessairement adéquate pour toutes les solutions aqueuses, car des substances dissoutes très polaires peuvent être précipitées au moment de l'addition du dioxane.

Le rendement de comptage varie suivant la composition chimique du mélange. Aussi doit-on, pour chaque cas, faire un étalonnage avec une quantité connue du radionucléide.

Une façon de procéder consiste à diviser l'échantillon à mesurer en deux fractions F_1 et F_2, d'ajouter l'étalon radioactif, d'activité A, à la fraction F_1 et de compléter la fraction F_2 de telle sorte que F_1 et F_2 aient la même composition chimique.

On recherche alors pour la fraction F_1 les meilleures conditions de comptage.

Le rendement de la mesure se déduit de la différence des taux de comptage respectifs N_1 et N_2 des fractions F_1 et F_2. On a, en effet :

$$R = \frac{N_1 - N_2}{A}$$

En pratique, il est souvent possible d'ajouter une quantité d'étalon telle que :

$$N_2 \ll N_1$$

si bien que l'on a alors sensiblement :

$$R = \frac{N_1}{A}$$

Le bruit de fond, lui aussi, dépend de la nature du mélange scintillant et il peut se produire des phénomènes de chimiluminescence.

Il est donc nécessaire de mesurer le bruit de fond sur des échantillons analogues à ceux que l'on étudie, mais non radioactifs, et bien entendu, dans les mêmes conditions de haute tension, seuils, voie, etc.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Schayes. *Détection des rayons β— de faible énergie* (1e partie), Revue M.B.L.E, III, 2, (1960), pp. 94-123.

(2) W. G. Verly. *Tritium : dosage, préparation de molécules marquées et applications biologiques,* I.A.E.A., Vienna, (1960).

(3) *Tritium Tracing - A. Rediscovery,* Nucleonics, **16**, 3, (1958), p. 62.

(4) D. R. Christman, *Counting Soft Betas,* Nucleonics **19**, 5, (1961), p. 51.

(5) A. Lagasse. *Principes des mesures de radiations* (2e partie), Revue M.B.L.E, III, 4, (1960), pp. 236-261.

(6) C. Brooke. *Techniques de spectrométrie du rayonnement γ par compteurs à scintillations,* Revue M.B.L.E, II, 4, (1959), pp. 284-317.

(7) W. E. Mott and R. B. Sutton. *Scintillation and Čerenkov Counters,* Handbuch der Physik, Band XLV, Springer, (1958), p. 86.

(8) E. Funfer und H. Neuert. *Zählröhre und Szintillationszähler,* II. Auflage, Verlag G. Braun, (1959).

(9) H. Kallmann and M. Furst. *High Energy Induced Fluorescence in Organic Liquid Solutions,*
Phys. Rev., **79**, (1950), p. 857.
Phys. Rev., **81**, (1951), p. 853.
Phys. Rev., **85**, (1952), p. 816.

(10) E. C. Farmer and I. A. Berstein. *Determination of Specific Activities of Tritiumlabeled Compounds with Liquid Scintillators,* Science **117**, (1953), p. 279.

(11) F. N. Hayes and R. G. Gould. *Liquid Scintillation Counting of Tritium-labeled Water and Organic Compounds,* Science **117**, (1953), p. 480.

(12) S. R. Arnold.
Science **119**, (1954), p. 155.

(13) C. G. Bell and F. N. Hayes. *Liquid Scintillation Counting,* Pergamon, London, (1958).
En particulier :

a) H. Kallmann and M. Furst. *The Basic Processes occuring in the Liquid Scintillator,* p. 3.

b) R. K. Swank. *Limits of Sensitivity of Liquid Scintillation Counters,* p. 23.

c) L. E. Packard. *Instrumentation for Internal Sample Liquid Scintillation Counting, p. 50.*

(14) A. Lagasse. *Principes des mesures de radiations* (3e partie). - *Statistiques de comptage,* Revue M.B.L.E, IV, 1, (1961), pp. 32-45.

(15) A. J. Freedman and E. C. Anderson. *Low-Level Counting Techniques,* Nucleonics, 10, 8, (1952), p. 57.

(16) J. R. Arnold. *Low-Level Counting* - p. 100 of *Measurements and Standards of Radioactivity.* - Nuclear Science Series, Report n° 24. National Research Council, Washington DC, (1958).

(17) W. J. Kaufman, A. Nir, G. Parks and R. M. Hours. *Recent Advances in Low-Level Scintillation Counting of Tritium.* - TTS/87. - Symposium on the Detection and Use of Tritium. - I.A.E.A., Vienna, (1961).

(18) I. S. Boyce and J. F. Cameron. *A Low Background Liquid Scintillation Counting System for the Assay of Low Specific Activity Tritiated Water,* TTS/59, Symposium on the Detection and Use of Tritium, I.A.E.A., Vienna, (1961).

(19) J. Sharpe. *Progress in Photomultiplier Tubes, Scintillation Instruments and Image Intensifiers,* I.R.E. Transactions on Nuclear Sc., NS-7, 23, (1960), p. 44.

(20) B. R. Linden, F. W. Schenkel, J. and P. A. Snell. *The Development of Photomultipliers for Scintillation Counting,* I.R.E. Transactions on Nuclear Sc., NS-7,23, (1960), p. 61.

(21) J. Sharpe and V. A. Stanley. *The Development of Photomultipliers Tubes for Tritium Counting,* TTS/15, Symposium on the Detection and Use of Tritium, I.A.E.A., Vienna, (1961).

(22) M. Lorthioir. *Mesure des âges par le radiocarbone,* Revue M.B.L.E, III, 3, (1960), pp. 156-181.

(23) F. N. Hayes. *Applications of Liquid Scintillation Counters,* I.R.E. Transactions on Nuclear Sc., NS-5, (1958), p. 166.

(24) R. Bibron. *Mesures par scintillation des faibles activités du carbone 14 et du tritium,* L'Onde Electrique, 39, (1959), p. 40.

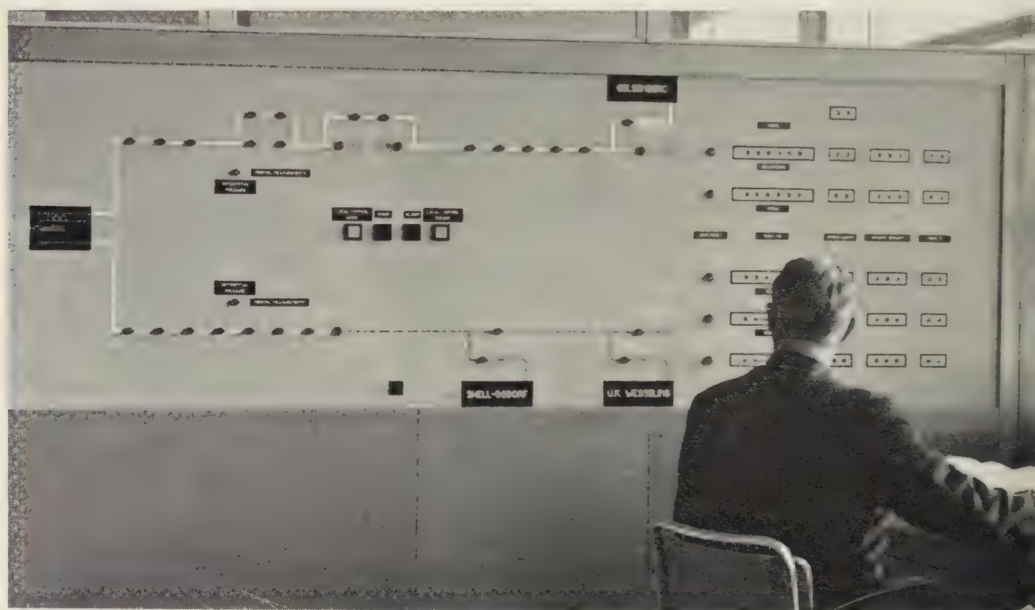
brèves Nouvelles

Nieuws in het kort

télécontrôle

En 1956, la **M.B.L.E** installait en Irlande les premiers bâtis de télégraphie harmoniq transistorisés d'Europe. Elle inaugurait ainsi dans ce pays un important ensem de travaux d'extensions. C'est dans le cadre de ces travaux que le départeme des Postes et Télégraphes irlandais, poursuivant le développement de son résea vient de confier une nouvelle commande à la **M.B.L.E.**

Un matériel de télécommande, faisant partie d'un projet combiné de télécommu cations au Libéria d'un montant total de 150 millions de francs, a été commandé la **M.B.L.E.** Le matériel **M.B.L.E** assurera la télésurveillance d'un chemin de fer 260 km. de longueur ainsi que de relais hertziens échelonnés le long de la voie.



Panneau de télécontrôle du pipe-line Pernis-Venlo.

Telecontrole-paneel op de pijplijn Pernis-Venlo.

Un équipement de télécommande et de télémesure conçu et fabriqué par la **M.B.** a été mis en service pour la surveillance d'un pipe-line de 300 km reliant Rotterd (Pernis) aux grandes raffineries de la Ruhr.

Toutes les commandes, contrôles et mesures sont concentrés au dispatching Pernis par l'intermédiaire de trois canaux télégraphiques internationaux loués d P.T.T. allemands et néerlandais.

Les grandeurs considérées sont des pressions, poids spécifiques, températures débits mesurés à certaines stations. Des manœuvres de vannes le long des pi lines sont commandées à distance.

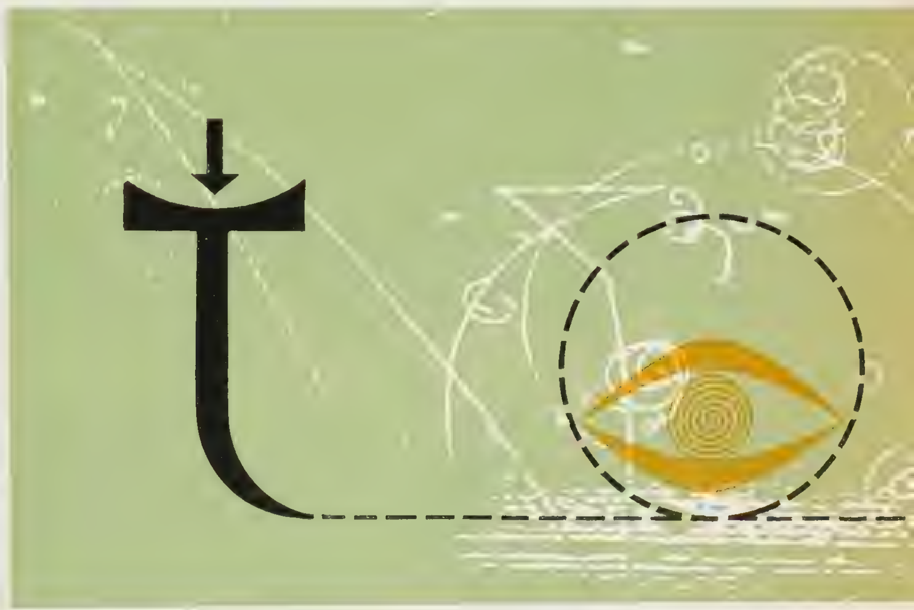
Les normes de sécurité exigées sont strictes : l'installation doit permettre de déte rapidement toute perte de pétrole risquant de contaminer les régions où sont effect des forages de couches aquifères.

elecontrole

In 1956 installeerde de **M.B.L.E** in Ierland de eerste getransistoriseerde stellen voor harmonische telegrafie van Europa. Zij maakte aldus in dat land een aanvang met een groot geheel van uitbreidingswerken. In het kader van deze werken heeft het Ierse departement van Posterijen en Telegrafie zopas een nieuwe bestelling bij de **M.B.L.E** gedaan.

De **M.B.L.E** kreeg eveneens een bestelling voor een uitrusting voor telebesturing, die deel uitmaakt van een gecombineerd project van telecommunicaties in Liberia voor een totaal bedrag van 150 miljoen frank. De **M.B.L.E**-uitrusting zal de telecontrole verzekeren over een spoorweg van 260 km en zal eveneens de straalverbindingen omvatten langs deze spoorweg.





Type de vannes motorisées commandées à distance.

Type van gemotoriseerde kleppen die op afstand worden bediend.

Een uitrusting voor telebesturing en telemeting, die ontworpen en gefabriceerd werden door de **M.B.L.E.** werd in dienst gesteld op een 300 km lange pijplijn die Rotterdam (Pernis) verbindt met de grote raffinaderijen van de Ruhr.

Alle besturings-, controle- en meetorganen zijn samengebracht in de dispatching van Pernis en werken over drie internationale telegrafiekanalen die gehuurd werden van de Nederlandse en de Duitse P.T.T.

De gemeten grootheden zijn druk, specifiek gewicht, temperatuur en debiet, opgenomen in sommige stations. Het maneuvreren van kleppen op sommige punten van de lijn wordt op afstand bediend.

De vereiste veiligheidsnormen zijn streng : de installatie moet in staat zijn spoedig elk verlies van petroleum te detecteren dat van aard zou zijn de gebieden te besmetten waar boringen naar waterlagen worden ondernomen.

matériel didactique

La **M.B.L.E** a participé, au cours de ces derniers mois, à deux expositions de matériel didactique. La première organisée du 21 au 25 août, par l'Université Catholique de Louvain à l'occasion des Journées d'Etudes « Vliebergh-Sencie Leergang », portait principalement sur le matériel didactique utilisé dans les cours de physique de l'enseignement moyen et normal.

La seconde, tenue du 21 octobre au 5 novembre, à l'Institut des Arts et Métiers de la Ville de Bruxelles, commémorait le quarantième anniversaire de l'Ecole l'Electricité et de Mécanique.

Par sa participation à ces expositions, la **M.B.L.E** a pu présenter au public les principales réalisations de son programme d'aide à l'enseignement. Il s'agit du « Moniteur Electronique », un véritable tableau noir pour l'enseignement des techniques électroniques, et de films didactiques facilitant la visualisation des notions fondamentales de l'électronique.

didactisch materieel

De **M.B.L.E** heeft tijdens de laatste maanden deelgenomen aan twee tentoonstellingen van didactisch materieel. De eerste werd ingericht van 21 tot 25 augustus door de Katholieke Universiteit te Leuven, ter gelegenheid van de « Vliebergh-Sencie Leergang » en had vooral betrekking op het didactisch materieel dat gebruikt wordt in de cursussen over fysica aan het middelbaar en normaal onderwijs.

De tweede werd gehouden van 21 oktober tot 5 november in het Instituut van Kunsten en Ambachten van de Stad Brussel, ter gelegenheid van de veertigste verjaardag van de School voor Elektriciteit en Mechaniek.

Door haar deelneming aan deze tentoonstellingen heeft de **M.B.L.E** aan het publiek de voornaamste verwezenlijkingen van haar programma voor bijstand aan het onderwijs kunnen voorstellen. Het betreft de « Elektronische Monitor » een schoolbord voor het aanleren van de technieken der elektronica en didactische films, die het visualiseren van de grondbegrippen der elektronica vergemakkelijken.

LE GRAND NOM BELGE DE LELECTRONIQU
S.A. MBLE 80 Rue des Deux Gares Bruxelles 7 Tel 21.82.00. (20 lignes)


FILMS
FIXES
FILMS
ANIMÉS
M.B.L.E
M.B.L.E



physique nucléaire

EXPOSITIONS

La **M.B.L.E** était présente à l'exposition de matériel scientifique d'Utrecht « Het Instrument ». Le département de Physique Nucléaire y présentait certaines de ses plus récentes réalisations : des installations de mesure de radioactivité des poussières en suspension dans l'air et le compteur proportionnel plat.

Ces équipements faisaient également partie d'une exposition organisée à Montreux, lors de la Conférence Internationale de Protection Civile.

Dans le cadre du Symposium International de la Société Belge de Pédologie, la **M.B.L.E** exposait aussi du matériel de mesure nucléaire à l'Ecole Supérieure d'Agronomie du Royaume à Gand.

Durant le mois d'août, elle présentait le même matériel à Mol, au Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire, à l'occasion des cours sur l'utilisation des radio-isotopes.



Parmi les récentes réalisations du département Physique Nucléaire de la **M.B.L.E**, nous mentionnerons spécialement le compteur proportionnel plat. Cet appareil, qui mesure le rayonnement bêta à faible activité, présente, en effet, deux caractéristiques nouvelles particulièrement importantes : une grande surface utile et un très faible bruit de fond.

Compteur proportionnel plat de grande surface et de très faible mouvement propre.

Egalement mis au point par la **M.B.L.E** : les instruments de mesure centralisée de l'activité gamma ambiante qui équiperont les installations de « contrôle de santé » du réacteur Br II de Mol. Rappelons, à cet égard, que c'est à la **M.B.L.E** que fut confié l'aménagement du « contrôle de santé » de ce réacteur.

Détecteur et unité de mesure de l'installation de contrôle de l'activité gamma.

Depuis le 25 septembre, le département Physique Nucléaire a mis en fonctionnement une installation P N R 051. C'est grâce à cet appareillage qui contrôle la radioactivité des poussières en suspension dans l'air, que l'on peut mesurer l'influence des explosions atomiques effectuées en U.R.S.S.

Installation de contrôle de la radioactivité des poussières en suspension dans l'air.

kernfysica

TENTOONSTELLINGEN

De **M.B.L.E** was aanwezig op de tentoonstelling voor wetenschappelijk materieel « Het Instrument », te Utrecht. Het departement voor Kernfysica stelde er enkele van haar meest recente verwezenlijkingen voor : meetinstallaties voor de radio-activiteit van stofdeeltjes in suspensie in de lucht en de platte proportionele teller.

Deze uitrustingen worden ook getoond op een tentoonstelling te Montreux, ter gelegenheid van de Internationale Conferentie voor de Burgerlijke Bescherming.

In het kader van het Internationaal Symposium van de Belgische Vereniging voor Pedologie, stelde de **M.B.L.E.** in de Rijkshogere Landbouwschool te Gent, eveneens materieel voor de meting van kernstraling voor.

Tijdens de maand augustus werd hetzelfde materieel getoond te Mol, in het Centrum voor de Studie van de Kernenergie, ter gelegenheid van een cursus over het gebruik van radio-isotopen.



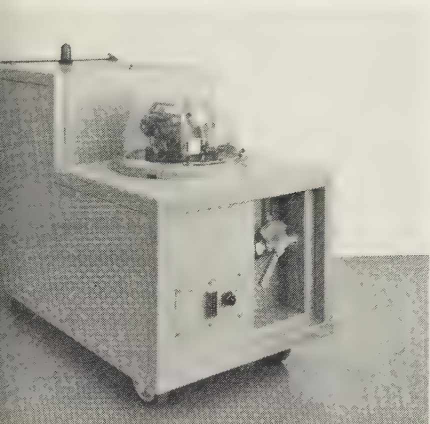
Onder de meest recente verwezenlijkingen van het Departement voor Kernfysica van de **M.B.L.E** vermelden wij in het bijzonder de platte proportionele teller. Dit toestel, dat de beta-stralen met geringe activiteit meet, bezit inderdaad twee nieuwe, bijzonder waardevolle karacteristieken : een grote nuttige oppervlakte en een zeer lage ruis.

Platte proportionele teller met grote oppervlakte en zeer geringe eigen ruis.



Werden eveneens door de **M.B.L.E** ontworpen : de instrumenten voor gecentraliseerde meting van de omgevende gamma-activiteit die de inrichtingen voor « gezondheids-controle » van de reactor BR II, te Mol, zullen uitrusten. In dit verband weze er aan herinnerd dat de inrichting van de « gezondheids-controle » van deze reactor aan de **M.B.L.E** werd toevertrouwd.

Detector en meeteenheid van de controle-installatie voor de gamma-activiteit.



Sedert 25 september heeft het Departement voor Kernfysica een installatie P N R 051 in dienst. Dank zij dit toestel, dat de radio-activiteit van de stofdeeltjes in suspensie in de lucht meet, heeft men de invloed van de atoomontploffingen in de U.S.S.R. kunnen meten.

Controle-installatie voor de radio-activiteit van stofdeeltjes in suspensie in de lucht.

Erratum

Dans l'article intitulé :

Les tores en ferrite et leur emploi dans les mémoires matricielles et les circuits logiques

paru dans le n° 2-3 , vol. IV, septembre 1961 , un facteur $\frac{\pi}{2}$ a été omis dans les relations (22), (23) ainsi que dans les deux relations qui les précèdent.

Les modifications suivantes doivent donc être apportées à ces relations (page 88).

— d'après (18,a) :

$$\Phi_c = \frac{2\Phi_M}{\int_0^2 \sin \frac{\pi}{2} \tau \, d\tau} = \frac{\pi}{2} \Phi_M$$

— d'après (20,a) :

$$\Phi = \frac{\pi}{2} \Phi_M \int_0^\tau \sin \frac{\pi}{2} \tau \, d\tau - \Phi_M = - \Phi_M \cos \frac{\pi}{2} \tau$$

— d'après (19) :

$$R(\Phi) = \frac{\pi}{2} \frac{\Phi_M}{S'_w} \sin \frac{\pi}{2} \tau = r \sqrt{1 - \left(\frac{\Phi}{\Phi_M}\right)^2} \qquad (22)$$

avec

$$r = \frac{\pi}{2} \frac{\Phi_M}{S'_w} \qquad (23)$$

EVUE M.B.L.E

wetenschappelijke en technische publicatie

5de jaargang 4de deel Nr 4 — December 1961

De nederlandstalige lezers zullen hieronder een bondige samenvatting vinden van de artikelen van dit nummer. Indien ze nadere inlichtingen wensen over de behandelde onderwerpen, worden ze verzocht zich in verbinding te stellen met « Manufacture Belge de Lampes et de Matériel Electronique N.V. » Twee Stationsstraat, 80, Brussel.

Statistiche schatting van ijkcurven

door J. VOROBEITCHIK

Na het statistisch karakter van de vaststelling van ijkcurven van meettoestellen te hebben aangetoond, bepaalt de auteur verschillende caracteristieke curven die, in dit probleem, naar voren komen en omschrijft de aangenomen hypothesen.

Hij herinnert vervolgens aan de algemene eigenschappen van de drie particuliere toevallige veranderlijken, de veranderlijke χ^2, de veranderlijke F van SNEDECOR, de veranderlijke t van STUDENT en geeft er de distributiewetten van aan.

Hij herinnert tevens aan de fundamentele begrippen betreffende de schattingen en de schetters.

De studie van de eigenlijke probleem der ijking wordt dan aangevat en de auteur beschrijft de te volgen weg om de ijkingscurve te bepalen en de grenzen van betrouwbaarheid in het geval dat de regressiecurve polynoom is.

De nota wordt besloten met de toepassing van de bereikte resultaten op het geval van een lineaire regressie.

U.D.C. 519.24

Toepassing in de ijzerbewerking van de fotometrische spectro-analyse door integratie

door J. CALMETTES

Na een kort overzicht van het beginsel en de methoden van de spectro-analyse en een bondige beschrijving van de gecommercialiseerde uitrustingen, bepaalt de auteur de voorwaarden voor een juiste exploitatie van deze analytische techniek in de ijzerbewerking en de ontwikkeling van de uitrustingen die zij suggereert.

Hij behandelt vervolgens de statistische studie van de ijking van een uitrusting voor spectro-analyse en geeft de resultaten aan die door toepassing van dit plan werden bekomen voor de ijking van een M.B.L.E-installatie bestemd voor de controle van de Thomas-conversies, de verwerking in elektrische ovens en het gieten door afneming onder de gietpan.

U.D.C. 543.423.084 : 53.089

Detectie van β^- stralen met geringe energie (2de deel)

door C. BROOKE en R. SCHAYES

Na een korte herhaling van de beginselen van de meting van betastralers van geringe energie en, in het bijzonder, van de methode der vloeibare scintillators, beschrijven de auteurs een cel voor de meting van koolstof 14 en van tritium door deze methode. Deze cel kan aangesloten worden op een elektronische uitrusting met coïncidentie.

Zij bespreken vervolgens de uitslagen van de opzoekingen naar het optimum-rendement en van de beste signaal/ruis-verhouding. In dit opzicht bestuderen zij de factoren die het rendement beïnvloeden en ontleden de diverse componenten van de ruis.

Het laatste deel van de nota is gewijd aan enkele beschouwingen over de vloeibare scintillators.

U.D.C. 621.387.44.001 : 539.165

REVUE M.B.L.E

scientific and technical publication

5th year vol. 4 Nr 4 — December 1961

English readers will find below a brief summary of the principal articles in this review. If they wish to have further information regarding the questions dealt with, they are requested to be good enough to communicate direct with the Manufacture Belge de Lampes et de Matériel Electronique, S.A., 80, rue des Deux-Gares, Brussels.

Statistical Evaluation of Calibration Curves

by J. VOROBEITCHIK

The determination of measuring instruments calibration curves is a problem of statistical nature. Characteristic curves relevant to this problem are first defined and the basic assumptions are laid down.

The general properties and the distribution laws of three particular random variables are recalled : the χ^2 variable, the SNEDECOR F variable, STUDENT's t variable.

Basic concepts on estimation are reminded.

The operating procedure for estimating the calibration curve and the confidence limits when the regression curve is polynomial are described.

The results obtained are applied to the case of a linear regression.

The use of photometric spectranalysis in steel mills

by J. CALMETTES

Principles and methods of spectranalysis are outlined and a short description is given of commercially available equipments.

The conditions for proper use of this analytical technique in iron smelting are then examined in some detail. This leads to some suggestions as to the development of future equipments.

In the second part of this note, the problem of the spectranalytical equipments calibration is treated statiscally.

Detection of low-energy β- rays (Part 2)

by C. BROOKE and R. SCHAYES

The measuring principles of low energy beta emitters are briefly recalled with particular emphasis on the liquid scintillator method.

The latter is applied in a particular cell to be used in conjunction with an electronic coincidence device for the measurement of Carbon 14 and Titrium.

The condition for optimum efficiency and maximum signal to noise ratio have been investigated.

A few concluding comments are given on liquid scintillators.

News in brief

1. In the course of the last months M.B.L.E has taken part in a few exhibitions of scientific equipments (Utrecht) and of didactic equipments (Louvain, Brussels).

2. In 1954, M.B.L.E was putting in operation in Ireland the first all transistorized harmonic telegraphy bays of Europe. In the frame of the Irish network growth M.B.L.E has been entrusted with a new order.

The Republic of Liberia has placed an order for a 150 million BF remote control equipment which will be part of an integrated telecommunication system. This M.B.L.E equipment will perform the remote watching of a 260 km railway, and of microwave links distributed along the railway line.

A remote control and measurement system, designed and built by M.B.L.E is now in operation. It is performing to remote watching of a 300 km pipe-line from Rotterdam to the big oil refineries of the Ruhr industrial area.

3. A brand new product from M.B.L.E Nuclear Physics Division the flat proportional counter for low energy beta rays measurement has a large useful area and a very low background noise.

As of September 25 the Nuclear Physics Dept started operating a new Radioactive dust supervision plant in order to detect the effects of possible atomic explosion in Russia.